

München, 1960

Valenzelektronenübergänge im K-Röntgenspektrum von Chrom

Cr K-Absorptionskante und Cr $K\beta_5$ -Linie in einigen
Chromverbindungen

von

GERHARD RITTMAYER

V A L E N Z E L E K T R O N E N Ü B E R G Ä N G E I M

K - R Ö N T G E N S P E K T R U M V O N C H R O M

Cr K-Absorptionskante und Cr $K\beta_5$ -Linie
in einigen Chromverbindungen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der

Ludwig - Maximilians- Universität München

vorgelegt von

Gerhard Rittmayer

aus

Heidelberg

Oktober 1960

- I. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler
II. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 30. NOV. 1960

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
B. Erzeugung und Auswertung der Spektren	6
I. Apparatur	6
II. Aufnahmetechnik	8
1. Allgemeines über photographischen und elektrischen Strahlennachweis	8
2. Das Filmmaterial und die Entwicklung	9
3. Die Referenzlinien	9
4. Absorptionsaufnahmen	10
5. Emissionsaufnahmen mit Fluoreszenzanregung	12
III. Auswertung	12
1. Die Interpolationsformel	12
2. Die Herstellung der Photometerkurven	15
3. Festlegung des Nullpunkts der Energieskala und Mittelung aus verschiedenen Photometerkurven	16
4. Die Analyse der gemittelten Kurven	16
5. Fehlerbetrachtung	17
C. Ergebnisse	19
I. Zusammenstellung der untersuchten Substanzen	19
II. Beschreibung und Diskussion der Spektren	21
1. Vorbemerkungen	21
2. Das reine Metall und die metallartigen Stoffe	23
3. Chrom(0)-verbindungen	27
4. Chrom(II)-verbindungen	29
5. Chrom(III)-verbindungen	32
6. Chrom(VI)-verbindungen	35
III. Vergleich der erhaltenen Spektren mit früheren Ergebnissen	39
D. Allgemeine Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	41



Mit einem fokussierenden Röntgenspektrographen großer Dispersion wurden die K-Absorptionskanten und die $K\beta_5$ -Emissionslinien ($K - M_{IV,V}$) von Chrom im Metall und in verschiedenen Chromverbindungen photographisch aufgenommen. Die Verbindungen umfassen metallartige Stoffe, vermutlich Zwischengitterphasen, und einfache und komplexe Verbindungen mit Chrom in den Oxydationsstufen 0, +2, +3 und +6. Die Absorptionskanten zeigen in fast allen Fällen eine für die Verbindung charakteristische Feinstruktur. Die $K\beta_5$ -Linien, die dem Übergang von 3d nach 1s entsprechen, unterscheiden sich bei den verschiedenen Verbindungen in Lage, Form und Aufspaltung. Die Spektren werden hinsichtlich der Valenzelektronenzustände des Chromatoms und im Falle der Komplexverbindungen auch hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Liganden diskutiert. Bei der Untersuchung der metallartigen Stoffe ergab sich, daß die Röntgenspektroskopie zur Identifizierung einer Substanz beitragen kann.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555206_0084

A. Einleitung

Unter den physikalischen Methoden zur Erforschung der Natur der chemischen Bindung hat neuerdings die Untersuchung der Röntgenspektren an Bedeutung gewonnen. In diesem Zusammenhang interessieren vor allem diejenigen Spektren, bei deren Entstehung die Valenzelektronenniveaus beteiligt sind.

Zum Studium des Zusammenhangs zwischen Bindungsart und Röntgenspektrum sind die Übergangselemente von besonderem Interesse, da die Zahl der Verbindungen und der verschiedenen Bindungsarten bei jedem dieser Elemente außergewöhnlich groß ist. Die Mannigfaltigkeit ist dadurch bedingt, daß neben den Elektronen der N-Schale (4s und 4p) auch die 3d-Elektronen der nur teilweise besetzten $M_{IV,V}$ -Schale an der Bindung teilnehmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Chrom behandelt, weil es sich unter den Übergangselementen durch eine ausgeprägte Komplexverbindungsstendenz auszeichnet und weil es erst neuerdings gelang, stabile Chrom(II)-verbindungen (27) herzustellen, die in älteren Arbeiten nicht berücksichtigt werden konnten. Für die Untersuchungen schienen hier die K-Absorptionskanten und die $K\beta_5$ -Emissionslinien besonders geeignet.

Die K-Absorptionskante entspricht dem Übergang eines Elektrons aus der K-Schale in ein äußeres, unbesetztes Niveau. Wegen der Auswahlregeln sind die Übergänge der 1s-Elektronen in p-Zustände bevorzugt. Bei den Übergangselementen gibt die K-Kante vor allem darüber Aufschluß, wie weit die 4p-Zustände besetzt sind. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit finden

außerdem Übergänge von $1s$ nach $3d$ statt, so daß auch Rückschlüsse auf die Besetzung dieser Zustände möglich sind.

Die $K\beta_5$ -Linie entsteht bei dem Übergang eines Elektrons von $3d$ nach $1s$; sie läßt die Besetzung der $3d$ -Zustände erkennen und ergänzt damit die aus den Absorptionsspektren erhaltenen Aussagen. Die Linie ist ziemlich schwach, da der Übergang nach den Auswahlregeln sehr unwahrscheinlich ist.

Mit der K-Absorptionskante verschiedener Übergangselemente befaßten sich bereits mehrere Autoren, dagegen wurde die $K\beta_5$ -Linie bisher wenig behandelt. Da die vorliegende Literatur recht umfangreich ist, seien im folgenden nur die wichtigsten Arbeiten genannt (1 - 16).

BEEMAN und FRIEDMAN (1) untersuchten mit einem Doppelkristallspektrometer die K-Kanten und $K\beta_5$ -Linien der reinen Elemente Fe (26) bis Ge (32). Die Lage und die Form der Linien und der Kanten werden im Zusammenhang mit den Energiebändern im reinen Metall diskutiert.

Eine umfangreiche Arbeit von SANNER (2) beschränkt sich im wesentlichen auf eine genaue Wellenlängenbestimmung der K-Kanten und der Linien $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ und $K\beta_5$ bei den reinen Elementen K (19) bis Cu (29) und einigen Oxyden.

BEEMAN und BEARDEN (3) untersuchten die Absorptionskanten an Nickel-, Kupfer- und Zinkverbindungen in wässriger Lösung. Die Metallionen ergeben einen glatten Kantenverlauf; hingegen zeigen die Komplexionen mit koordinativ gebundenen Liganden eine kompliziertere Struktur.

COSTER und KIESTRA (4) haben die K-Kanten von Eisen und Mangan in den reinen Metallen und in einigen Oxyden photographisch aufgenommen. Die Zunahme der Absorption mit der Quantenenergie erfolgt bei den reinen Metallen wie bei den meisten Übergangselementen in zwei Stufen; die zweite, höher-energetische Stufe wird von allen Autoren dem Übergang eines

Elektrons von $1s$ nach $4p$ zugeschrieben. COSTER und KIESTRA erklären die erste Stufe mit einem Übergang von $1s$ nach $4s$, wobei dem $4s$ -Zustand wegen der Hybridisierung im Metall etwas p -Charakter zugeschrieben wird. Alle anderen Autoren erklären die erste Zunahme der Absorption aber mit einem Übergang von $1s$ nach $3d$.

HANSON und BEEMAN (5) untersuchten mit einem Doppelkristallspektrometer die K-Kanten von Mangan im Metall und in einigen Verbindungen. Beim reinen Metall verläuft die Absorptionskurve in zwei Stufen wie bei den anderen Übergangsmetallen. Die Absorptionskurven der Manganate zeichnen sich durch eine ausgeprägte Absorptionslinie aus, wie sie uns später bei den Chromaten noch beschäftigen wird.

Die Arbeit von MITCHELL und BEEMAN (6) befaßt sich mit kovalent gebundenem Chrom, Mangan, Eisen und Nickel. Aus der Form der Kanten wird auf die Zahl der vorhandenen p -Elektronen geschlossen, die unter Berücksichtigung der möglichen Hybridstrukturen eine Aussage über die geometrische Anordnung der Liganden erlaubt.

Eine Untersuchung von HANSON und KNIGHT (7) stützt die Annahme, daß bei den reinen Übergangsmetallen die erste Absorptionsstufe dem Übergang eines Elektrons von $1s$ nach $3d$ zuzuordnen ist. Es wird bei den K-Kanten der Elemente Mn (25) bis Zn (30) gezeigt, daß die Höhe der ersten Absorptionsstufe um so geringer ist, je mehr die $3d$ -Zustände aufgefüllt sind.

Im Gegensatz zu der Auffassung von MITCHELL und BEEMAN (6) stehen die Arbeiten von COTTON und BALLHAUSEN (8) sowie von COTTON und HANSON (9,10). Diese Autoren erklären die Kantenstruktur bei Komplexverbindungen nicht mit der Hybridisierung der $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Elektronen, sondern mit der Aufspaltung der entarteten $4p$ -Zustände im Kristallfeld. Dabei wird vorausgesetzt, daß im Zentrum des Komplexes ein Ion sitzt, welches

die Liganden durch rein elektrostatische Kräfte bindet.

Diese Überlegungen werden an den Absorptionskanten von Kupferverbindungen (9) und Zinkverbindungen (10) geprüft. Wie vorausgesagt, spaltet bei Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 das Absorptionsmaximum auf, während bei der Koordinationszahl 6 keine Aufspaltung eintritt.

Eine große Anzahl von Absorptionskanten wurde von KAUER (11) an Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen und von BÖKE (12, 13, 14) an Verbindungen der Elemente Cr (24) bis Zn (30) mit einem Doppelkristallspektrometer gemessen. Die Kantenformen werden auf Grund der Zustände des freien Atoms diskutiert. In einem Fall lag ein Molekülniveauschema vor, welches den gemessenen Kantenverlauf gut erklärt. Gewöhnlich wurden gleichartige Verbindungen wie etwa die Cyanokomplexe oder die Amminkomplexe für sämtliche Zentralatome gemeinsam betrachtet, so daß für gewisse Ligandenanordnungen typische Kantenstrukturen erkannt werden konnten. Für einige Substanzen wurden die Kanten bei der Temperatur von siedendem Sauerstoff und bei Zimmertemperatur gemessen. Es konnte jedoch kein Unterschied im Kantenverlauf gefunden werden.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Absorptionskanten weitgehend auf Grund des Atomniveauschemas diskutiert werden können, wenn auch in einzelnen Fällen die Grenzen dieser Methoden deutlich werden.

JOOS und PETER (15) untersuchten die K-Absorptionskanten von festem bzw. flüssigem und gasförmigem Chromcarbonyl und Eisencarbonyl. In beiden Aggregatzuständen wurde bis etwa + 40 eV die gleiche Kantenstruktur gefunden; daraus folgt, daß es sich bei der kantennahen Struktur um eine Moleküleigenschaft handelt.

Eine Arbeit von FISCHER, JOOS und VOGG (16) befaßt sich mit der K-Absorptionskante von Chrom in aromatischen Komplexverbindungen. Die nächsten Nachbarn des Metallatoms beein-

flüssen die Kantenstruktur in charakteristischer Weise; das Atomniveauschema kann die Einzelheiten der Struktur nicht erklären.

B. Erzeugung und Auswertung der Spektren

I. Apparatur

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlen diente eine zerlegbare Röhre nach ALEXANDER und FAESSLER (17) in Verbindung mit einer Hochspannungsanlage mit GRAETZscher Schaltung und einem Glättungskondensator mit $1,4 \mu\text{F}$. Die Antikathoden konnten mit wenigen Handgriffen ausgewechselt werden, ebenso war die Kathode für Primäranregung leicht mit jener Kathode vertauschbar, welche den wassergekühlten Block für den Sekundärstrahler trug.

Das Röhrenfenster war mit einer Hostaphanfolie von 20μ Stärke bedeckt, so daß die verhältnismäßig leicht absorbierbare Strahlung nicht zu sehr geschwächt wurde. Die Hostaphanfolie mußte fast nach jeder Aufnahme erneuert werden, da die Strahlungsbelastung die Folie brüchig werden ließ.

Das Röhrenvakuum wurde mit einer Öldiffusionspumpe mit rotierender Vorpumpe erzeugt, es schwankte bei den verschiedenen Aufnahmen zwischen 5×10^{-4} und 5×10^{-5} Torr. Für die Absorptionsaufnahmen und für die Fluoreszenzanregung wurde eine Wolframantikathode verwendet; die Belastung der Röhre lag etwas unter 1 kW und war durch die Antikathodenkühlung begrenzt.

Die Untersuchungen wurden mit einem fokussierenden Spektrographen (18) ausgeführt (Abb. 1), der sowohl für die Transmissionsmethode nach CAUCHOIS als auch für die Reflexionsmethode nach JOHANN verwendet werden kann.

Für die Chromstrahlung ist die Reflexionsmethode besser geeignet. Der parallel zur (1340) -Ebene ($d = 1177,3 \text{ \AA}$) geschnittene Quarzkristall, mit den Abmessungen $50 \times 30 \times 0,25 \text{ mm}^3$, war zwischen einem konvexen und einem konkaven Metallblock¹⁾ eingespannt. Der Krümmungsradius betrug $520,0 \text{ mm}$. Von der Kristallöffnung von $24 \times 8 \text{ mm}^2$ mußten seitlich etwa 5 mm abge-

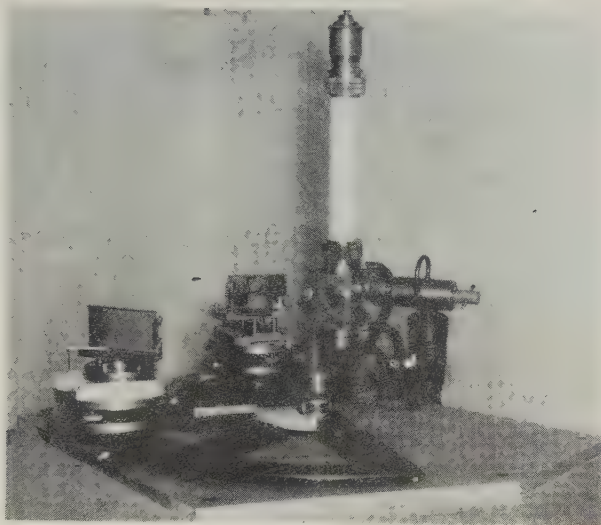


Abb. 1. Der Spektrograph in Reflexionsstellung. Die Abbildung zeigt auf der rechten Seite die Röntgenröhre, kurz davor befindet sich der Kristallhalter; links vorne steht der Filmhalter (hier Film senkrecht zum einfallenden Strahl).

deckt werden, weil der Kristall an dieser Stelle schlecht fokussierte. Mit verschiedenen Blenden konnte die vom Kristallhalter ausgehende Streustrahlung fast vollkommen abgeschirmt werden. Der Film lag am Fokalkreis an, während die Röhre möglichst nahe am Kristall montiert war. Der Glanzwinkel für die Cr K-Kante ist $\gamma = 61,3^\circ$, die Dispersion beträgt $2,17 \text{ X/mm}$ bzw. $6,28 \text{ eV/mm}$.

1) Der Firma O. & K. Geißler, München, sei für das Entgegenkommen bei der Anfertigung der Kristallhalterblöcke gedankt.

II. Aufnahmetechnik

1. Allgemeines über photographischen und elektrischen Strahlennachweis

Zur Registrierung der Cr K-Strahlung stehen die photographische Platte und das Zählrohr zur Verfügung; Szintillationszähler konnten, als diese Arbeit begonnen wurde, in diesem Wellenlängenbereich noch nicht verwendet werden.

Bei dem häufig verwendeten Doppelkristallspektrometer sind nur elektrische Nachweismethoden möglich. Das Spektrometer hat die Wirkungsweise eines "variablen Bandfilters"; es kann nacheinander für jede Wellenlänge die "durchgelassene" Intensität gemessen werden. Für photographische Registrierung eines ganzen Spektrums ist die Anordnung aber ungeeignet.

Der fokussierende Spektrograph, der mit gebogenem Kristall arbeitet (die BRAGG'sche Methode wird fälschlicherweise "fokussierend" genannt), entwirft hingegen gleichzeitig das Spektrum des ganzen zu untersuchenden Wellenlängenbereichs. Dieses Spektrum kann photographisch festgehalten werden, es ist aber auch möglich, ein Zählrohr durch das Spektrum zu führen und die Intensität punktwise zu messen oder zu registrieren.

Der Vorteil der photographischen Methode liegt außer in der Anschaulichkeit des erhaltenen Spektrums in der Unempfindlichkeit der Ergebnisse gegen Strom- und Spannungsschwankungen an der Röntgenröhre. Bei der elektrischen Registrierung werden die Intensitäten an den verschiedenen Stellen des Spektrums nacheinander gemessen, so daß außerordentliche Anforderungen an die Konstanz der Strahlenquelle gestellt werden müssen. Für die punktwise Ausmessung von Absorptionskanten sind die Anforderungen an die Konstanz weniger groß, da für jeden Meßpunkt nur das Verhältnis der Intensitäten mit und ohne Absorptionsschicht interessiert. Außerdem können für Absorptionsaufnahmen abgeschmolzene Röhren verwendet werden.

Bei Intensitäten, wie sie bei der Registrierung von Absorptionskanten zur Verfügung stehen, kann die Konstanz der Strahlenquelle für die erforderliche Zeit noch mit einigem Aufwand erreicht werden; bei sehr intensitätsschwachen Erscheinungen, wie den mit Röntgenstrahlen angeregten $K\beta_5$ -Linien, ist dies kaum mehr möglich.

Nachteile der photographischen Methode sind außer dem größeren Zeitaufwand die Fehlerquellen beim Entwickeln und Photometrieren. Genaue Intensitätsmessungen gestalten sich mit der photographischen Methode schwierig, da die Schwärzungskurve der jeweils verwendeten Emulsion mit berücksichtigt werden muß.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden die Spektren photographisch aufgenommen, da namentlich für die Registrierung der $K\beta_5$ -Linien die Konstanz der zerlegbaren Röntgenröhre nicht ausreichte.

2. Das Filmmaterial und die Entwicklung

Für die Aufnahmen wurde Perutz-Röntgenfilm Typ Per X und Typ M verwendet; der Typ Per X ist etwa doppelt so empfindlich wie der Typ M; da die höhere Empfindlichkeit aber die größere Körnigkeit mit sich bringt, wurden die Absorptionenaufnahmen sowohl auf Typ Per X wie auch auf Typ M gemacht. Die $K\beta_5$ -Spektren wurden wegen der ungleich höheren Belichtungszeiten nur auf Typ Per X aufgenommen. Die Filme wurden in Perutz-Röntgenentwickler entwickelt.

3. Die Referenzlinien

Vor oder nach jeder Aufnahme wurde in die Röntgenröhre eine Kupferantikathode eingesetzt, auf welcher ein Gemisch aus 20 Gewichtsprozenten Cr_2O_3 und 80 Gewichtsprozenten CeO_2 eingegeben war; bei diesem Mischungsverhältnis erscheinen bei einer Anregungsspannung von 20 kV die beiden Referenzlinien $Cr K\beta_1$ und $Ce L\gamma_1$ etwa gleich stark.

Die Stellen, an welche die Referenzlinien auf dem Film zu liegen kamen, waren während der eigentlichen Aufnahmen mit schmalen Blechstreifen abgedeckt, so daß die Referenzlinien auf den unbelichteten Untergrund exponiert wurden. Diese Maßnahme war bei den Absorptionsaufnahmen notwendig, da sonst vor allem $\text{Cr K}\beta_1$ zu große Schwärzungen erreicht hätte. Bei den Emissionsaufnahmen mußte die Stelle von $\text{Cr K}\beta_1$ unter allen Umständen abgedeckt werden, da während der ganzen Aufnahme von $\text{Cr K}\beta_5$ ja auch $\text{Cr K}\beta_1$ emittiert wird und somit die Überbelichtung dem Intensitätsverhältnis von $\text{K}\beta_1$ zu $\text{K}\beta_5$ entsprochen hätte. Außerdem mußte für die Referenzlinie $\text{Cr K}\beta_1$ immer Cr_2O_3 verwendet werden, damit eine durch die chemische Bindung verursachte Wellenlängenänderung ausgeschlossen war. Die Belichtungszeit für die Referenzlinien betrug bei 20 kV und 5 mA zwischen 5 und 10 Minuten.

Für $\text{Cr K}\beta_1$ an Cr_2O_3 wurde die Wellenlänge $\lambda = 2080,38 \text{ \AA}$ der Arbeit von SANNER⁽²⁾ entnommen. Die Wellenlänge von $\text{Ce L}\gamma_1$ bestimmte KERN⁽²⁾ relativ zu $\text{Cu K}\alpha_1$ und $\text{Fe K}\alpha_1$; sie beträgt $\lambda = 2044,59 \text{ \AA}$.

4. Absorptionsaufnahmen

Soweit es möglich war, wurden die Absorptionsschichten so hergestellt, daß sie die optimale Schichtdicke von $4,2 \text{ mg/cm}^2$ Chrom enthielten. SANDSTRÖM (19) leitete aus den Absorptionskoeffizienten auf beiden Seiten der Kante eine Formel für diese optimale Schichtdicke unter der Voraussetzung ab, daß die Kante am besten erhalten wird, wenn die Differenz der Intensitäten auf beiden Seiten der Kante ein Maximum bildet. Es zeigte sich jedoch, daß diese Bedingung nicht sehr genau eingehalten werden muß.

2) Herrn Dr. B. Kern, I. Physikalisches Institut der Universität München, danke ich für die genaue Vermessung der Referenzlinie $\text{Ce L}\gamma_1$ (unveröffentlicht).

Die Absorptionsschicht für die Untersuchung an reinem Metall wurde durch Aufdampfen auf ein Stück Steinsalz hergestellt. Vor dem Ablösen in Wasser wurde die Schicht mit in Benzol gelöstem Polystyrol bestrichen, um sie mechanisch unempfindlicher zu machen.

Die pulverförmigen Verbindungen wurden in kleine Röhren gestrichen, die auf einer Seite mit Filtrierpapier verschlossen waren. Soweit es die Substanzen zuließen, wurden die Schichten mit benzolischer Polystyrollösung fixiert.

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden in trockener Stickstoffatmosphäre entweder trocken in einen Absorptionsrahmen gepreßt oder mit Paraffinöl oder medizinischer Vaseline zu einer Paste verarbeitet und auf Filtrierpapier gestrichen. Zum Schutz vor Luft- und Feuchtigkeit Zutritt wurden diese Absorptionsschichten in Hostaphanfolie von 10 μ Stärke eingeklebt.

Bei den metallartigen Stoffen bereitete es Schwierigkeiten, die sehr geringen Substanzmengen mit dem Spatel genügend gleichmäßig auf Filtrierpapier zu verteilen. Diese Proben wurden deshalb mit Paraffinöl zu einem dünnen Brei angerührt, der dann mit einem Pinsel auf das von unten beleuchtete Filtrierpapier gleichmäßig verteilt werden konnte.

Die Absorptionsschichten standen direkt vor der Röhre im Strahlengang. An dieser Stelle waren die Substanzen zwar größerer Strahlenbelastung ausgesetzt, als wenn sie zwischen Kristall und Film angebracht worden wären; bei der gewählten Anordnung wirkt sich aber eine Ungleichmäßigkeit in der Schichtdicke weniger auf den Verlauf der Absorptionskurven aus. Die erhöhte Strahlenbelastung konnte in Kauf genommen werden, da die weitaus größere Belastung bei Fluoreszenzanregung die Substanzen kaum veränderte.

Für die Absorptionsaufnahmen wurde die Bremsstrahlung einer Wolframantikathode verwendet; die Belichtungszeiten schwankten bei 12 kV und 80 mA zwischen 40 Minuten beim reinen Metall und 8 Stunden beim Chrom(III)-chlorid. Durch eine

Aufnahme ohne Absorptionsschicht wurde sichergestellt, daß die Intensität der Bremsstrahlung über den ganzen interessierenden Wellenlängenbereich konstant war.

5. Emissionsaufnahmen mit Fluoreszenzanregung

Für die Fluoreszenzmethode wurden die Substanzen auf ein aufgerauhtes Aluminiumblech aufgetragen und, etwa 4 mm von der Antikathode entfernt, auf Kathodenpotential in die Röntgenröhre gebracht. Bei dieser Anordnung werden die Proben sicher nur von Röntgenstrahlen und nicht von Elektronen angeregt. Gegen Gasionen aus dem Entladungsraum wurden die Substanzen mit einer Aluminiumfolie von 7μ Stärke geschützt.

Das Chromcarbonyl bereitete wegen seines großen Dampfdruckes besondere Schwierigkeiten. Es wurde mit kalthärtendem Araldit vermischt und so geformt, daß die ausgehärtete Probe etwa die Größe des Sekundärstrahlers hatte; nur so konnte das Wegsublimieren verhindert werden.

Die Belichtungszeiten für die Aufnahmen mit Fluoreszenzanregung betrugen bei 20 kV und 48 mA zwischen 8 und 24 Stunden. Auch hier wurde durch eine Leeraufnahme gesichert, daß ohne Chromverbindung in dem interessierenden Bereich keinerlei Struktur erscheint.

III. Auswertung

1. Die Interpolationsformel

Eine Interpolationsformel soll auf möglichst einfache Weise eine genügend genaue Berechnung der Wellenlängen bzw. der Energiewerte gestatten. Eine Nachprüfung an bekannten Linien ergab, daß im vorliegenden Fall weder die lineare Interpolation der Wellenlängen noch die der Glanzwinkel genügend genaue Werte ergab.

Bei der Herleitung einer genaueren Beziehung führte die Annahme, daß sich die Dispersion linear ändert, zu einer quadratischen Interpolationsformel von genügender Genauigkeit. Dazu mußten die Dispersion zwischen $\text{Cr K}\gamma_1$ und $\text{Cr K}\beta_5$ und die Dispersion zwischen $\text{Cr K}\beta_5$ und $\text{Cr K}\beta_1$ genau bestimmt werden.

Der Wellenlängenunterschied zwischen einer bestimmten Stelle des Spektrums und einer Referenzlinie errechnet sich als Produkt aus dem Abstand dieser Stelle von der Referenzlinie und der Dispersion im halben Abstand. Zur Prüfung der Formel wurde die Wellenlänge des ersten Wendepunkts an der Absorptionskante von metallischem Chrom gemessen; sie stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem bekannten Wert überein.

In der Interpolationsformel mußte berücksichtigt werden, daß sich auf den verschiedenen Photometerkurven die Referenzlinienabstände etwas unterscheiden. Im folgenden wird der Quotient aus dem mittleren Referenzlinienabstand (408,5 mm) und dem gemessenen Referenzlinienabstand der auszuwertenden Photometerkurve mit k bezeichnet. ξ ist der Abstand in mm des zu messenden Details von der Referenzlinie $\text{Cr K}\beta_1$; dann gilt für die Wellenlänge bzw. für die Energie dieses Details

$$\lambda[X] = 2080,38 - 1,67 \times 10^{-5} k^2 \xi^2 - 8,079 \times 10^{-2} k \xi \quad (1)$$

$$E[\text{eV}] = 5947,09 + 5,91 \times 10^{-5} k^2 \xi^2 + 0,23069 k \xi \quad (2)$$

$$k = \frac{408,5}{\text{Referenzlinienabstand in mm}}$$

Für die Umrechnung von X in eV wurde der Wert

$$E\lambda = 123722 \times 10^2 \text{ eV } X \quad (3)$$

verwendet (20).

Bei Untersuchungen an Absorptionskanten hat sich allgemein eingebürgert, den ersten Wendepunkt der Absorptionskurve des reinen Metalls als Nullpunkt der Energieskala zu verwenden und für sämtliche interessierenden Einzelheiten nur den Energieabstand zu diesem Nullpunkt anzugeben. Es wurde deshalb eine weitere Formel abgeleitet, in welche nicht der Abstand ξ von einer Referenzlinie, sondern der Abstand η in mm vom

Nullpunkt der Energieskala eingeht.

$$\Delta E [\text{eV}] = 5,91 \times 10^{-5} k^2 \eta^2 + 0,25107 k \eta \quad (4)$$

Eine Interpolationsformel mit diesem Nullpunkt bietet den Vorteil, daß der Referenzlinienabstand nur einmal bei der Festlegung des Nullpunktes berücksichtigt werden muß. Wegen der geringen Abstände der zu messenden Struktureinheiten vom Nullpunkt kann in Formel (4) ohne großen Fehler $k = 1$ gesetzt werden. Das ist für die zeichnerische Auswertung günstig, weil dann sämtliche Kurven mit demselben Energiemaßstab vermessen werden können.

Für eine Fehlerabschätzung wird der sehr ungünstige Fall angenommen, daß sich die auszumessende Stelle 200 mm vom Energienullpunkt entfernt befindet. Weicht außerdem der Referenzlinienabstand vom Mittelwert um 3 mm ab, so ist der Fehler der Energieangabe für diese Stelle 0,38 eV; der Fehler überschreitet aber selten 0,1 eV.

Die zum Abstand ΔE vom Energienullpunkt gehörige Wellenlänge λ läßt sich mit der nachstehenden Formel genügend genau errechnen.

$$\lambda [\text{\AA}] = 2065,95 - 0,3450 \times \Delta E [\text{eV}] \quad (5)$$

Für die graphische Auswertung sollte ein Energieraster gezeichnet werden, welches, über die Photometerkurve gelegt, das sofortige Ablesen eines Energiewertes ermöglicht. Dazu muß die Gleichung (4) nach η aufgelöst werden. Für die Auswertung ist es zweckmäßig, die Quadratwurzel in eine Potenzreihe zu entwickeln, so daß gilt

$$\eta = 3,3983 \Delta E - 3,73 \times 10^{-3} (\Delta E)^2 + 7,00 \times 10^{-6} (\Delta E)^3 - 1,6 \times 10^{-8} (\Delta E)^4. \quad (6)$$

In dieser Beziehung kann das Glied mit $(\Delta E)^2$ für alle $|\Delta E| < 3,5$ eV, dasjenige mit $(\Delta E)^3$ für alle $|\Delta E| < 19$ eV und schließlich das mit $(\Delta E)^4$ für alle $|\Delta E| < 41$ eV vernachlässigt werden. Der Energiemaßstab wurde mit einer Schrittweite von 2 eV gezeichnet; innerhalb dieser Abschnitte kann mit genügender Genauigkeit linear interpoliert werden.

2. Die Herstellung der Photometerkurven

Zum Photometrieren der Filme stand ein registrierendes Mikrophotometer nach MOLL der Firma P. J. Kipp & Zonen, Delft, mit photographischer Aufzeichnung zur Verfügung.

An den Enden eines jeden Filmes wurden die Mitten durch einen Nadelstich markiert; damit sollte gewährleistet werden, daß immer rechtwinklig zu den Linien durchphotometriert wurde. Von jedem Film wurden zwei Photometerkurven hergestellt; dabei lag die eine Meßspur 1 mm oberhalb, die andere 1 mm unterhalb der Filmmitte. Die Fortbewegung des Filmes ist bei Verwendung der mittleren Motorübersetzung genügend langsam, so daß die Trägheit des Galvanometers die wahre Kurvenform nicht entstellt. Das Verhältnis der Filmgeschwindigkeit zur Registrierpapiergeschwindigkeit war 1 : 25. Bei diesem Übersetzungsverhältnis beträgt die Dispersion auf dem Registrierpapier 2,5 eV/cm; mit dieser starken Vergrößerung sollte erreicht werden, daß die bei der graphischen Mittelung auftretenden Fehler nicht größer waren als die vom Film noch aufgelösten Strukturen.

Der Spalt wurde bei dem verwendeten Photometer auf den Film abgebildet; dort hatte er eine Breite vom 0,02 mm, das entspricht 0,13 eV. Die Höhe des Spaltbildes wurde je nach Deckung der Filme zwischen 0,55 und 1,3 mm geändert; gewöhnlich war das beim Durchfahren durch die Referenzlinien notwendig, da, wie erwähnt, an jenen Stellen der Untergrund während der Aufnahme abgedeckt war.

Die den Film transportierende Präzisionsspindel ist mit einem Kontaktgeber ausgestattet, der in gleichen Abständen auf das Registrierpapier Querstriche exponiert. Der Abstand dieser Linien beträgt 2,5 mm; das entspricht 0,1 mm auf dem Film. Der Referenzlinienabstand und die Lage des Energienullpunktes, bezogen auf die Referenzlinien, wurden nach diesem Maßstab bestimmt; ein mögliches Schrumpfen des Registrierpapiers während des Entwickelns oder während des Trocknens konnte sich deshalb nicht störend bemerkbar machen.

Die Referenzlinien lagen so weit auseinander, daß für jede Registrierung zwei Stücke Papier verwendet werden mußten. Das Ansetzen bereitete keine Schwierigkeiten, da das Raster der Abstandslinien auf beide Stücke exponiert war; die Kurven waren außerdem reproduzierbar, und die durch die Körnigkeit des Filmes auftretende Struktur half beim eindeutigen Zusammensetzen.

3. Festlegung des Nullpunktes der Energieskala und Mittelung aus verschiedenen Photometerkurven

Auf jeder Photometerkurve wurden zunächst die Referenzlinien festgelegt. Anfangs ergab die Auswertung stark schwankende Referenzlinienabstände; der Grund dafür ist die Asymmetrie beider Referenzlinien, die je nach Schwärzung verschiedene Lagen vortäuschen kann. Um die Lagen der Referenzlinien reproduzierbar festlegen zu können, wurden bei schwach exponierten Aufnahmen die Breiten der Referenzlinien in halber Höhe gemessen. An denselben Linien der übrigen Aufnahmen wurden dann die Stellen gesucht, welche genau dieselbe Breite haben; dort definiert die Mitte die Lage der Referenzlinie.

Bezogen auf die Referenzlinien konnte auf jedem Photometerstreifen die Lage des Nullpunktes der Energieskala markiert werden. Jede Photometerkurve wurde dann unter Ausgleich der durch die Körnigkeit bedingten Schwankungen umgezeichnet. Von sämtlichen so erhaltenen Kurven einer Substanz wurde eine weitere mittlere Kurve gezeichnet, welche zur Auswertung kam.

4. Die Analyse der gemittelten Kurven

Für die Diskussion der gemittelten Photometerkurven mußten die charakteristischen Struktureinheiten festgelegt und die dazugehörigen Energiewerte bestimmt werden.

Bei den Absorptionskanten ist es allgemein üblich, die Kurve durch die Lage des Wendepunktes zu kennzeichnen. Im vorliegenden Fall schien jedoch eine andere Beschreibung zweckmäßig, da bei dem hohen Auflösungsvermögen die Form der Kanten stark von der theoretisch geforderten Arcustangenskurve abweicht. Zur Charakterisierung der Kanten wurden die Energiewerte bei $1/4$ und $3/4$ der Höhe des Absorptionssprunges gemessen und in die Abbildungen eingezeichnet. Im Text wurde für die Lage der Kante der Mittelwert dieser Energien und als Maß für die Breite die Energiedifferenz angegeben.

Zeigte eine Absorptionskurve keinen geraden Verlauf, so wurde zeichnerisch versucht, aus einer gerade verlaufenden Kante und einer oder mehreren, möglichst symmetrischen Absorptionslinien den gemessenen Kurvenlauf zusammenzusetzen. Zunächst erscheint das Verfahren recht willkürlich, aber die wiederholte Auswertung der mittleren Kurve einer Substanz zeigte befriedigende Reproduzierbarkeit.

Sofern die Absorptions- oder Emissionslinien asymmetrische Form aufwiesen, wurde ihre Lage folgendermaßen bestimmt; Die Mitten der Linienbreiten in verschiedenen Höhen wurden durch einen glatten Kurvenzug verbunden; der Schnittpunkt dieser Kurve mit dem Linienprofil bezeichnet die Lage der Linie. Zeigte eine Linie sehr starke Asymmetrie oder war eine weitere Struktur angedeutet, so wurde die Hauptlinie symmetrisch ergänzt und von der Photometerkurve abgezogen; dabei konnten häufig weitere symmetrische Absorptions- bzw. Emissionslinien erhalten werden.

5. Fehlerbetrachtung

Die Unsicherheiten der Messung lassen sich am besten entsprechend der Auswertung abschätzen. Der Nullpunkt der Energieskala ist von $\text{Cr K}\beta_1$ aus festgelegt. Als extremes Beispiel sei angenommen, daß $\text{Cr K}\beta_1$ auf der Photometerkurve um 1,5 mm falsch festgelegt wurde. Das wirkt sich in der Lage des Ener-

gienullpunkts mit 0,25 eV aus. Wird andererseits Ce Ly_1 um 1,5 mm falsch festgelegt, so ist die Lage des Energienullpunkts nur um 0,15 eV verschoben. Da bei 80 % der ausgewerteten Photometerstreifen der Referenzlinienabstand weniger als 1 mm vom Mittelwert abweicht, kann man annehmen, daß die Referenzlinien um weniger als 1 mm falsch liegen; an der Lage des Energienullpunkts würde das höchstens einen Fehler von 0,1 eV ausmachen.

Die Koeffizienten der Interpolationsformel wurden so genau berechnet, daß die hierdurch auftretenden Fehler vernachlässigt werden können. Wird die Änderung des Referenzlinienabstands nicht einer falschen Festlegung der Referenzlinien, sondern einer linearen Streckung, etwa durch schräges Durchphotometrieren, zugeschrieben, so bleibt die Lage des Energienullpunkts richtig. Der auftretende Fehler erreicht nur in großer Entfernung vom Energienullpunkt und bei sehr starker Abweichung des Referenzlinienabstands 0,4 eV; im allgemeinen überschreitet dieser Fehler selten 0,1 eV (vgl. S. 14).

Die luftfeuchtigkeitsbedingte Längenänderung des Photometerpapiers und des beim Umzeichnen verwendeten Transparentpapiers birgt weitere Fehlerquellen in sich (Durch die aufexponierten Abstandslinien ist nur die Lage des Energienullpunkts von Längenänderungen im Photometerpapier unabhängig.). Wird angenommen, daß die größte Längenänderung im Papier 0,5 % nicht überschreitet, und wird weiter angenommen, daß bei verschiedenen Papieren diese Änderungen gerade entgegengesetzt sind, so kommt dadurch ein weiterer Fehler bei den gemessenen Energiewerten von 1 % zustande. In einem Abstand von 25 eV vom Nullpunkt erreicht dieser Fehler 0,25 eV; die Struktureinheiten, die in so großem Abstand vom Nullpunkt liegen, sind jedoch von Natur aus so intensitätsschwach und verschwommen, daß sie nicht genauer festgelegt werden können.

Die graphische Mittelung ist die am schwersten zu übersehende Fehlerquelle, weil subjektive Einflüsse nicht ganz ausschalten sind. Für die erreichte Genauigkeit bei der Auswertung spricht die gute Übereinstimmung der Kante beim reinen Metall sowie der Absorptionslinie beim Kaliumchromat mit den bekannten

Werten. Die Reproduzierbarkeit der graphischen Analyse wurde an der recht komplizierten Kante des Chromcarbonyls erprobt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Lage der charakteristischen Struktureinheiten in der Nähe des Energienullpunkts sicher nicht mehr als 0,2 - 0,3 eV vom angegebenen Wert abweicht; die weiter entfernten Einzelheiten dürfen, falls sie genügend ausgeprägt sind, auf 0,5 - 0,8 eV genau sein.

C. Ergebnisse

I. Zusammenstellung der untersuchten Substanzen

Die Substanzen wurden so ausgewählt, daß das Chrom in den bekannten Oxydationsstufen vorkam und auf verschiedene Weise gebunden war. In Tabelle 1 sind die untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

Zur Erklärung der Bezeichnungen bei den metallartigen Stoffen ist zu bemerken: mit M_1 wird ein schwarzes Pulver bezeichnet, welches beim Erhitzen von Dibenzolchrom entsteht. Die Probe M_2 geht beim Glühen in Wasserstoffatmosphäre aus M_1 hervor. Die Substanz Cr XIV entsteht bei der thermischen Zersetzung von Chromcarbonyl.

Tabelle 1. Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen.

Metallartige Stoffe	Chrom
	Substanz M_1
	Substanz M_2
	Substanz Cr XIV
	Chromnitrid CrN
Chrom(0)-verbindungen	Chromcarbonyl $Cr(CO)_6$
	Dibenzolchrom $Cr(C_6H_6)_2$
Chrom(II)-verbindungen	Chrom(II)-sulfat-monohydrat
	$CrSO_4 \times 1H_2O$
	Tetraquochrom(II)-sulfat-mono-
	hydrat $[Cr(H_2O)_4] SO_4 \times 1H_2O$
	Tetramminchrom(II)-sulfat-
	monohydrat $[Cr(NH_3)_4] SO_4 \times 1H_2O$
Chrom(III)-verbindungen	Chrom(III)-oxyd Cr_2O_3
	Chrom(III)-hydroxyd $Cr(OH)_3$
	Chrom(III)-sulfat $Cr_2(SO_4)_3$
	Chrom(III)-chlorid (wasserfrei)
	$CrCl_3$
Chrom(VI)-verbindungen	Chrom(VI)-oxyd CrO_3
	Kaliumchromat K_2CrO_4
	Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$
	Kaliumchlorochromat $KCrO_3Cl$

II. Beschreibung und Diskussion der Spektren

1. Vorbemerkungen

Vor der Besprechung der einzelnen Spektren sind noch einige allgemeine Bemerkungen über die Absorptionskanten und Emissionslinien und über die chemische Bindung zu machen.

Bei K-Absorption wird ein $1s$ -Elektron in ein äußeres, unbesetztes Niveau gehoben oder mit zunehmender Quantenenergie ganz aus dem Atomverband entfernt. Im Zusammenhang mit der chemischen Bindung der Übergangselemente interessieren vor allem die erstgenannten Übergänge nach Zuständen, die entsprechend den Verhältnissen beim freien Atom mit $3d$, $4s$, $4p$ und $5p$ bezeichnet werden. Die Absorption bei den zugehörigen Energien ist einerseits der Anzahl der Leerstellen dieser Zustände, andererseits den Übergangswahrscheinlichkeiten proportional. Da die genannten Zustände im Atomverband mehr oder weniger hybridisiert vorliegen, gelten die bekannten Auswahlregeln nicht streng.

Die $K\beta_5$ -Emissionslinie entspricht nach allgemeiner Auffassung einem Elektronenübergang von $3d$ nach $1s$, der nach den Auswahlregeln sehr unwahrscheinlich ist. Da es sich bei den $3d$ -Elektronen des Chroms um Bindungselektronen handelt, wurde die $K\beta_5$ -Linie trotz ihrer geringen Intensität in die Untersuchung einbezogen.

Im folgenden werden die Begriffe Wertigkeit, Bindigkeit und Oxydationsstufe oder Oxydationszahl im Sinne von HARTMANN (21) gebraucht. Da sich diese Definitionen noch nicht durchweg eingebürgert haben, werden sie kurz erläutert.

Die Wertigkeit gibt die Zahl der positiven Ladungen an, die ein Atom wirklich trägt; dagegen bezeichnet die Bindigkeit die Zahl der homöopolaren Bindungen, das sind Elektronenpaarbindungen, bei denen jeder Partner die gleiche Anzahl

Elektronen beisteuert. Die Oxydationszahl bezeichnet die Zahl der positiven Ladungen, die das Atom tragen würde, wenn sämtliche auftretenden Bindungen, also auch die Elektronenpaarbindungen, rein elektrostatischer Natur wären. Die Oxydationszahl ist also die Summe aus Bindigkeit und Wertigkeit.

Die Komplexverbindungen lassen sich in dieses System allerdings nur bedingt einordnen. Die koordinativ gebundenen Liganden sind durch eine Elektronenpaarbindung an das Zentralatom gebunden, wobei beide Elektronen vom Liganden geliefert werden; in diesem Fall wird dem Zentralatom diejenige Oxydationszahl zugeschrieben, welche es besitzt, ehe die Liganden mit ihren einsamen Elektronenpaaren die koordinative Bindung eingehen.

Legt man diese Begriffserklärung zugrunde, so ist zu erwarten, daß bei größerer Wertigkeit, d. h. bei stärkerer positiver Aufladung des Zentralatoms, eine energiereichere Strahlung notwendig wird, um ein Elektron aus der K-Schale zu entfernen; das bedeutet aber eine Verschiebung der Absorptionskante nach größeren Energien.

Auch die Zahl der homöopolaren Bindungen, kurz die Bindigkeit, kann die Absorptionsspektren beeinflussen. Das ist so zu verstehen: durch die Elektronenpaarbindung können Zustände besetzt werden, die normalerweise leer sind. Beim Absorptionsprozeß muß dann das $1s$ -Elektron in das nächsthöhere Niveau gehoben werden, was eine Verschiebung der Kante nach höheren Energien hin bewirkt.

Bei der koordinativen Bindung wirken diese beiden Einflüsse gemeinsam. Durch die einsamen Elektronenpaare der Liganden werden einmal freie Zustände des Zentralatoms aufgefüllt, was eine Verschiebung der Kante nach hohen Energien hin bewirken sollte. Andererseits verkleinert aber die Häufung von Elektronen in der Nähe des Zentralatoms die Ablösearbeit für das $1s$ -Elektron. Welcher dieser beiden einander entgegengerichteten Einflüsse für die Lage der Kante maßgebend ist, läßt sich nur an Hand der Spektren entscheiden.

2. Das reine Metall und die metallartigen Stoffe

Die Absorptionskanten des reinen Chroms und der metallartigen Stoffe sind in Tafel 1a, die Emissionsspektren in Tafel 1b zusammengestellt.

Die Absorptionskanten

Die Absorptionsschicht des reinen Metalls wurde durch Aufdampfen erhalten. Wie bei anderen Autoren (2, 12), so wird auch hier ein Anstieg der Absorption mit der Energie in zwei Stufen beobachtet. Der Wendepunkt der ersten Kante (Vorabsorption) liegt bei dem aus der Literatur bekannten Energiewert; er wird wie üblich als Nullpunkt der Energieskala gewählt. Damit soll die Möglichkeit gegeben werden, die erhaltenen Ergebnisse mit denen anderer Autoren zu vergleichen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt (7), wird beim reinen Metall die erste Stufe im Absorptionsverlauf mit dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 3d erklärt; die Hauptkante wird dem Übergang von 1s nach 4p zugeschrieben. Im Sinne dieser Auffassung wird die gemessene Absorptionskurve in eine gerade verlaufende Kante (Übergang von 1s nach 4p) und eine Absorptionslinie (Übergang von 1s nach 3d) zerlegt. Die Absorptionskante liegt bei + 8,4 eV (Bestimmung der Kantenlage siehe S. 17), verglichen mit anderen hier untersuchten Kanten verläuft sie sehr flach; sie ist 8,0 eV breit. Die erwähnte Vorabsorption läßt sich als symmetrische Linie mit dem Maximum bei + 1,8 eV abtrennen. Bei + 19,2 eV durchläuft die Absorption ihren größten Wert; ein schwaches Absorptionsminimum liegt bei + 24,6 eV, ein schwaches Absorptionsmaximum bei + 29,5 eV.

Wird Dibenzolchrom $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auf etwa 350° C erhitzt, so zersetzt sich die Verbindung, und es bleibt ein schwarzes Pulver, hier kurz M_1 ³⁾ genannt, zurück, von welchem angenommen wurde, daß es sich um metallisches Chrom handelt. Die Absorp-

tionskante der Substanz sieht derjenigen des reinen Metalls sehr ähnlich; geringe Abweichungen wurden zunächst der schlechten Exposition zugeschrieben. Das Emissionsspektrum zeigt jedoch, daß sich die Probe M_1 vom reinen Metall wesentlich unterscheidet.

Auch beim Chromcarbonyl $Cr(CO)_6$ herrschte immer die Meinung vor, daß mäßiges Erhitzen auf etwa $250^\circ C$ das Chrom in metallischem Zustand frei werden läßt. Arbeiten am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München ließen jedoch Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme aufkommen. Es schien deshalb angebracht, auch eine solche Probe, hier kurz $Cr\ XIV^{4)}$ genannt, zu untersuchen. Die Absorptionskurve läßt sich wie im reinen Metall in eine Hauptkante bei $+ 9,45\ eV$ mit der Breite $6,1\ eV$ und in eine sehr ausgeprägte Absorptionslinie bei $+ 2,9\ eV$ zerlegen. Die größte Absorption liegt wie beim reinen Metall innerhalb der Fehlergrenzen bei $+ 19,1\ eV$; bei $+ 26,9\ eV$ tritt ein schwaches Absorptionsminimum, bei $+ 32,8\ eV$ ein schwaches Absorptionsmaximum auf.

Im Zusammenhang mit diesen Verbindungen soll auch das Chromnitrid⁴⁾ CrN besprochen werden. Die verhältnismäßig steile Hauptkante liegt bei $+ 11,8\ eV$ und ist $6,6\ eV$ breit. Die Vorabsorption bei $+ 3,5\ eV$ ist bedeutend breiter als bei den bisher besprochenen Verbindungen und weniger stark ausgeprägt; das kann eine teilweise Auffüllung der $3d$ -Zustände mit Elektronen und eine Verringerung der Hybridisierung gegenüber dem Metall bedeuten. Die sehr scharfe und symmetrisch ausgebildete größte Absorption liegt bei $+ 18,4\ eV$; es folgen ein

3) Herrn Dipl.-Chem. G. Mutzbauer, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, sei für die Herstellung des Präparates gedankt.

4) Herrn Dipl.-Chem. L. Eberle, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, sei für die Herstellung des Präparates gedankt.

deutliches Absorptionsminimum bei + 24,9 eV und ein schwaches Absorptionsmaximum bei + 32,0 eV.

Wie aus der Arbeit von RUNDLE (22) hervorgeht, handelt es sich bei Chromnitrid um eine sogenannte Zwischengitterverbindung; die Stickstoffatome sitzen auf Zwischengitterplätzen in einem Chromgitter. Bei anderen Metallen hat RUNDLE auch die Hydride, die Carbide und gewisse Oxyde in seine Betrachtungen eingeschlossen, so daß die Vermutung naheliegt, daß es sich bei den oben besprochenen Substanzen M_1 und Cr XIV um ein Chromgitter handelt, in welches Kohlenstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff eingelagert ist.

Die Emissionsspektren

Die $K\beta_5$ -Linie des metallischen Chroms liegt bei - 3,3 eV. Auf der hochenergetischen Seite dieser Linie erscheint der steile Intensitätsabfall an dergelben Stelle wie die erste Stufe (das ist der niederenergetische Teil) der Absorptionskante. Dieses Zusammenfallen von Linie und Kante wurde oft als Abbild der Fermigrenze interpretiert. Bekanntlich trennt die Fermigrenze die an der Emission beteiligten besetzten von den an der Absorption beteiligten unbesetzten Zuständen. HANSON und HERRERA (23) erklären jedoch das Zusammenfallen von Absorptionskante und Emissionslinie mit einer Selbstabsorption bei der Emission. Für diese Auffassung sprechen auch der geringe Untergrund auf der hochenergetischen Seite von $K\beta_5$ und das Zusammenfallen des Intensitätsminimums der Emissionsaufnahme bei + 19,9 eV mit dem Maximum der Absorption bei + 19,2 eV (Das Intensitätsminimum war nur sehr wenig ausgeprägt und konnte nicht sehr genau festgelegt werden.).

Eine sehr schwache Emissionslinie tritt bei + 13,1 eV auf, ihre Lage stimmt gut mit der von FORD (24) bei + 13,3 eV (bezogen auf den hier verwendeten Nullpunkt der Energie) gemessenen $K\beta'''$ -Linie überein. Außerdem läßt sich bei - 22,8 eV eine breite Linie vom Untergrund abtrennen, die derselbe Autor bei - 21,7 eV fand und mit $K\beta''$ bezeichnete. Die Er-

gebnisse der graphischen Auswertung stimmen also auch bei sehr geringen Intensitätsunterschieden gut mit den bereits bekannten Werten überein.

Zwei bisher noch nicht verzeichnete sehr schwache Linien liegen bei + 23,4 eV und bei - 12,6 eV.

Wie erwähnt, unterscheiden sich die Absorptionskanten der metallartigen Stoffe kaum von der Kante des reinen Chroms. Im Gegensatz dazu weisen die Emissionslinien dieser Substanzen keinerlei Ähnlichkeit mit der $K\beta_5$ -Linie des reinen Metalls auf.

Bei dem durch Zersetzen von Dibenzolchrom bei 350° C erhaltenen Präparat M_1 ³⁾ ist der steile Abfall auf der hochenergetischen Seite der Linie $K\beta_5$ verschwunden. Außer der Hauptlinie bei - 5,6 eV tritt eine weitere bei - 12,9 eV auf.

Nach diesem Ergebnis lag die Vermutung nahe, daß sich das Dibenzolchrom in der Probe M_1 nur unvollkommen zersetzt hatte. Deshalb wurde ein Teil der Substanz M_1 in Wasserstoffatmosphäre bei über 1000° C getempert. Das Spektrum der so erhaltenen Probe M_2 ³⁾ zeigt große Ähnlichkeit mit dem der Probe M_1 . Die beiden Linien treten bei - 5,2 eV und bei - 13,4 eV auf. Die geringfügigen Unterschiede zwischen den Energiewerten der Linien bei beiden Proben kann durch zu geringe Exposition bedingt sein.

Das aus Chromcarbonyl $Cr(CO)_6$ durch Zersetzen hergestellte $Cr\text{ XIV}$ ⁴⁾ weist außer der fast symmetrischen Linie bei - 5,4 eV noch ziemlich starke Linien bei - 11,2 eV und bei - 22,5 eV auf. Auch dieses Spektrum unterscheidet sich in charakteristischer Weise von dem des reinen Metalls. Es muß also angenommen werden, daß beim Erhitzen nicht sämtliche Kohlenstoff- und Sauerstoffatome abgetrennt werden; auch Debye-Scherrer-Aufnahmen dieser Substanz⁵⁾ unterscheiden sich von denen des reinen Metalls.

5) Private Mitteilung von Herrn Eberle.

Schließlich muß in diesem Zusammenhang noch das Chromnitrid⁴⁾ CrN erwähnt werden; es besitzt eine starke und fast symmetrische Linie bei - 6,4 eV und eine schwächere bei - 16,9 eV. Auch hier fällt bemerkenswerterweise das Minimum bei + 18,3 eV mit der stärksten Absorption bei + 18,4 eV zusammen.

An diesen Beispielen ist zu sehen, wie gut die Absorptionsspektren von den Emissionsspektren ergänzt werden. Die Kanten des Metalls und der metallartigen Stoffe sind zu ähnlich, als daß sie zu der Unterscheidung dieser Substanzen herangezogen werden können. Ganz anders ist das bei den Emissionslinien, die für jede der Substanzen ein ganz charakteristisches Spektrum liefern. Die Zuordnung der Emissionslinien zu bestimmten Übergängen bereitet allerdings noch Schwierigkeiten.

3. Chrom(0)-verbindungen

Die Absorptionskanten der Chrom(0)-verbindungen sind in Tafel 2a, die Emissionsspektren in Tafel 2b zusammengestellt.

Die Absorptionskanten

Das Chromcarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zeigt eine sehr charakteristische und ausgeprägte Kantenstruktur. Über eine schwache, aber breite Vorabsorption, welche in drei symmetrische Absorptionslinien bei + 2,0 eV, + 4,0 eV und + 6,9 eV zerlegt werden kann, steigt der Absorptionskoeffizient zu seinem Maximum bei + 15,7 eV an. Bei + 22,6 eV liegt ein sehr ausgeprägtes Absorptionsminimum, bei + 34,5 eV ein weiteres Maximum. Diese Struktur könnte als Überlagerung einer Absorptionslinie bei + 15,7 eV und einer Kante bei + 25,0 eV mit der Breite von 7,4 eV gedeutet werden. Mindestens ebenso berechtigt ist aber, eine Kante mit der Breite 2,7 eV bei + 12,45 eV anzunehmen.

SYRKIN und DYATKINA (25) geben für das Chromcarbonyl drei verschiedene miteinander in Resonanz stehende Strukturen an (Abb. 2).

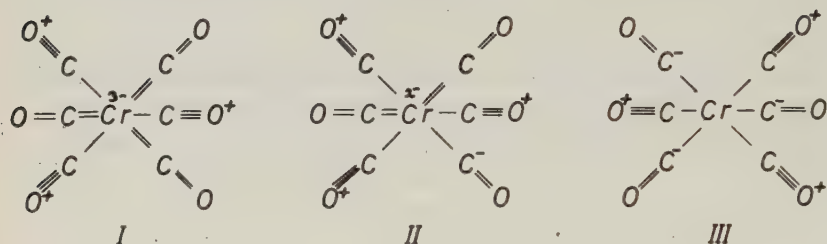


Abb. 2. Drei mögliche Strukturformeln von Chromcarbonyl (25).

Die von den Sauerstoffatomen an das Chrom abgegebene Elektronen bilden mit den angrenzenden Kohlenstoffatomen homöopolare Bindungen. Es treten in allen drei Strukturen nur gepaarte Elektronen auf; das steht in gutem Einklang mit dem Diamagnetismus des Chromcarbonyls. Bei der ersten, am häufigsten vertretenen Struktur I sind sämtliche 4p-Zustände besetzt, so daß die Absorptionskante dem Elektronenübergang von 1s nach 5p entspricht. Die Ursache für die Absorptionslinien bei + 2,0 eV, + 4,0 eV und + 6,9 eV ist möglicherweise in den zumindest teilweise unbesetzten 4p-Zuständen bei den weniger häufig vorkommenden Strukturen II und III zu suchen.

Die Absorptionskante des Dibenzolchroms⁶⁾ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ liegt bei + 10,7 eV und ist 5,8 eV breit. Das Absorptions-

6) Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, sei für die Bereitstellung des Dibenzolchroms besonderer Dank gesagt.

maximum bei + 20,2 eV erweckt den Eindruck, daß an jener Stelle der Kante noch eine schwache Absorptionslinie überlagert ist.

Bei dieser Verbindung ist zwischen den parallelen Ebenen zweier Benzolringe ein Chromatom angeordnet. Die Vermutung liegt nahe, daß die nicht lokalisierten π -Bindungen der beiden Benzolringe aufbrechen und daß von den zur Verfügung stehenden zweimal sechs Elektronen zunächst drei formal auf das Zentralatom übergehen, während die restlichen 9 Elektronen neun kovalente Bindungen betätigen. In diesem Falle würde die Absorptionskante wie beim Chromcarbonyl dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 5p bei verhältnismäßig negativ aufgeladenem Zentralatom entsprechen.

Die Emissionsspektren

Die $\text{Cr K}\beta_5$ -Linie von Chromcarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liegt bei - 7,4 eV. Auf der niederenergetischen Seite folgt bei - 11,0 eV eine weitere mit dem Auge eben noch erkennbare Linie. Wird für diese beiden Linien symmetrische Form vorausgesetzt, so enthält der niederenergetische Ausläufer noch zwei unaufgelöste schwache Linien bei - 13,1 eV und bei - 14,4 eV.

Beim Dibenzolchrom liegt das Maximum der stärksten Linie bei - 5,4 eV. Wird für diese Linie symmetrische Form angenommen, so kann gezeigt werden, daß der niederenergetische Ausläufer zwei schwache unaufgelöste Linien bei - 8,5 eV und bei - 10,1 eV enthält; außerdem erhebt sich bei - 19,5 eV noch eine schwache Linie über dem Untergrund.

4. Chrom(II)-verbindungen

Die Absorptionskanten und die Emissionsspektren der Chrom(II)-verbindungen sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Die Absorptionskanten

Das Chrom(II)-sulfat-monohydrat⁴⁾ $\text{CrSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (26) ist weitgehend als Ionenverbindung anzusehen. Die Absorptionskante bei + 6,9 eV ist verhältnismäßig steil; ihre Breite beträgt 2,6 eV. Außer dem sehr breiten Absorptionsmaximum bei + 14,4 eV kann bei + 20,0 eV ein schwaches Maximum und bei + 24,4 eV ein schwaches Minimum der Absorption festgestellt werden.

Eine ganz andere Form der Absorptionskurve zeigt das von ILLMANN (27) erstmals in stabiler Form hergestellte Chrom(II)-sulfat mit 5 Molekülen Wasser. Da Debye-Aufnahmen von dieser Verbindung und von $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich sind, vermutete ILLMANN, daß auch beim Chrom(II)-sulfat vier koordinativ gebundene Wassermoleküle in einer Ebene um das Chromatom angeordnet sind. Falls diese Vermutung zutrifft, so müßte diese Verbindung als Tetraquochrom(II)-sulfat-monohydrat⁴⁾ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ bezeichnet werden.

Die Absorptionskurve durchläuft zuerst eine schwache Vorabsorption bei + 1,1 eV. Die Kante bei + 8,85 eV mit der Breite 4,5 eV zeigt eine auffallende Struktur, die als Absorptionslinie bei + 7,8 eV verstanden werden kann. Das Maximum der Absorption wird bei + 15,6 eV erreicht.

Das Tetramminchrom(II)-sulfat-monohydrat⁴⁾ (26) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ zeigt einen Absorptionsverlauf, der demjenigen des Tetraquochrom(II)-sulfats ähnlich ist. Der Kante bei + 9,25 eV mit der Breite 3,1 eV ist eine recht starke Absorptionslinie bei + 5,8 eV überlagert. Zwei sehr schwache Absorptionslinien können bei - 1,9 eV und bei + 1,4 eV festgestellt werden. Das sehr breite Absorptionsmaximum liegt bei + 14,9 eV; es folgen noch zwei schwache, durch keine ausgeprägte Struktur getrennte Minima bei + 21,2 eV und bei + 38,1 eV.

Der ähnliche Verlauf der Absorptionskurven von Tetraquochrom(II)-sulfat und von Tetramminchrom(II)-sulfat läßt eine gleichartige Anordnung der vier koordinativ gebundenen Wasser- bzw. Ammoniakmoleküle vermuten. Wenn vier Liganden in einer Ebene angeordnet sind, so muß beim Zentralatom eine dsp^2 - oder eine d^2p^2 -Hybridisierung vorliegen (25). In beiden Fällen ist ein 4p-Zustand frei, welcher die verhältnismäßig starke Absorptionslinie bei + 7,8 eV bzw. bei + 5,8 eV erklärt. Da bei tetraedrischer Anordnung sämtliche p-Zustände besetzt wären, deutet die Absorptionslinie auf die von ILL-MANN vermutete ebene Anordnung der Liganden hin. Die sehr schwache Vorabsorption kann bei beiden Verbindungen als verbotener Elektronenübergang von 1s nach 3d oder 4s verstanden werden.

Beim Chrom(II)-sulfat-monohydrat liegen die Verhältnisse einfacher; sämtliche 4p-Zustände sind frei, und die Absorptionskante entspricht dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 4p.

Die Emissionsspektren

Die $K\beta_5$ -Spektren von Chrom(II)-sulfat und Chrom(III)-sulfat sind einander so ähnlich, daß eine Oxydation des nicht sehr stabilen Chrom(II)-sulfats angenommen werden muß. Es ist zu bemerken, daß die Substanzen bei Fluoreszenzanregung im Inneren der Röhre einer sehr intensiven Strahlung ausgesetzt sind. Da auch das beste Röhrenvakuum immer noch genügende Mengen Sauerstoff enthält, ist es möglich, daß die Substanzen unter dem Einfluß der Strahlung oxydierten.

Die $K\beta_5$ -Linie von Tetramminchrom(II)-sulfat unterscheidet sich von denen der übrigen Sulfate, so daß hier eine Oxydation weniger wahrscheinlich ist. Es tritt eine breite asymmetrische Linie bei - 4,7 eV auf; die Linie fällt nach hohen Energien hin steiler ab als nach niedrigen. Da die erste

starke Vorabsorption der Kante erst bei + 5,8 eV liegt, ist die Erklärung für die Asymmetrie nicht in einer Selbstabsorption im Strahler zu suchen.

5. Chrom(III)-verbindungen

Die im folgenden besprochenen Chrom(III)-verbindungen sind wesentlich stabiler als die Chrom(II)-verbindungen, so daß eine Veränderung der Substanzen durch äußere Einwirkungen weniger befürchtet werden muß. Die Absorptionskanten der Chrom(III)-verbindungen sind in Tafel 4a, die Emissionsspektren in Tafel 4b zusammengestellt.

Die Absorptionskanten

Das Chrom(III)-oxyd Cr_2O_3 weist eine sehr strukturreiche Kante auf; eine schwache Vorabsorption beginnt schon bei negativen Energiewerten; der Hauptabsorptionssprung zeigt keineswegs einen geraden Verlauf, und auch auf der hochenergetischen Seite der Kante schließt sich noch eine recht ausgeprägte Struktur an. Bei der Analyse dieser Absorptionskurve wurde zunächst für die Hauptkante ein gerader Verlauf angenommen. Diese Voraussetzung führt zu einer Kante bei + 11,8 eV mit der Breite 5,4 eV und zu zwei Absorptionslinien bei + 11,3 eV und bei + 14,4 eV. Die Vorabsorption kann durch Überlagerung verschiedener Absorptionslinien beschrieben werden; die beiden stärksten werden bei + 6,3 eV und bei + 4,2 eV gefunden. Die größte Absorption liegt bei etwa + 21,0 eV; es folgen ein schwaches Absorptionsminimum bei + 29,8 eV und ein zweites schwaches Maximum bei + 35,0 eV.

Das Chrom(III)-hydroxyd $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zeigt einen glatten Verlauf der Absorptionskurve. Die Kante liegt bei + 13,45 eV und ist 6,7 eV breit; die Absorption wächst bis zu + 19,5 eV an

und nimmt dann über eine schwach ausgeprägte Schulter bei + 28,4 eV wieder ab. Die sehr schwache Vorabsorption bei + 0,9 eV dürfte reell sein, da sie auch auf dem Film visuell zu erkennen ist.

Beim Chrom(III)-sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zeigt die Absorptionskurve einen übersichtlichen Verlauf, bei + 0,4 eV liegt eine schwache Vorabsorption, der Knick im Hauptabsorptionssprung bei + 13,1 eV läßt sich dadurch erklären, daß einer gerade verlaufenden Kante bei + 13,35 eV mit der Breite 3,9 eV eine unaufgelöste Absorptionslinie bei + 10,0 eV überlagert ist. Die ziemlich schmale größte Absorption liegt bei + 18,7 eV; es folgen ein schwaches Absorptionsminimum bei + 24,0 eV und ein sehr schwaches Absorptionsmaximum bei + 27,5 eV.

Von dem wasserfreien und wasserunlöslichen Chrom(III)-chlorid CrCl_3 war es schwierig, gute Absorptionsaufnahmen zu erhalten, da die drei Chloratome beträchtlich absorbieren.

Ähnlich wie beim Chromcarbonyl bieten sich hier zwei Möglichkeiten, den Absorptionsverlauf zu beschreiben. Im Anschluß an eine schwache Vorabsorption bei + 3,1 eV liegt im einen Fall die Kante mit der Breite von 1,2 eV bei + 8,0 eV; die Absorptionskurve durchläuft dann eine Schulter und nimmt bei + 12,3 eV ihren größten Wert an. Im anderen Fall durchläuft eine Kante bei + 9,5 eV mit der Breite 1,0 eV den ganzen Absorptionssprung bis zum Maximum bei + 12,3 eV; damit sich aber der gemessene Kurvenverlauf ergibt, muß bei + 8,8 eV eine starke Absorptionslinie angenommen werden. Bei + 15,5 eV wird ein ausgeprägtes Absorptionsminimum gefunden.

Zur Erklärung der Verhältnisse bei den Chrom(III)-verbindungen kann gesagt werden, daß bei den untersuchten Substanzen die Kanten dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 4p zuzuordnen sind. Entsprechend der stärkeren positiven Auf-

ladung liegen die Kanten der Chrom(III)-verbindungen bei höheren Energien, verglichen mit den Chrom(II)-verbindungen. Das Chrom(III)-chlorid bildet eine Ausnahme; der Absorptionssprung liegt bei recht niederen Energien unabhängig davon, welche der beiden Möglichkeiten gewählt wird, die Kantenlage zu definieren. Die Erklärung hierfür muß in einer weitgehend homöopolaren Bindung der Chloratome gesucht werden; für diesen und gegen einen ionogenen Bindungscharakter spricht außerdem die Kristallstruktur, die Wasserunlöslichkeit und die Sublimierbarkeit des Chrom(III)-chlorids.

Die Emissionsspektren

Das Emissionsspektrum von Chrom(III)-oxyd Cr_2O_3 zeigt eine nicht ganz symmetrische Linie bei $-6,0$ eV; ferner kann bei $-20,6$ eV vom Untergrund eine schwache, aber breite und unsymmetrische Linie abgetrennt werden. Bei größeren Energien sind auf dem Film weitere sehr schwache Linien zu sehen, die in der Photometerkurve bei etwa $+9,9$ eV und $+26,0$ eV erscheinen.

Die $\text{K}\beta_5$ -Linie von Chrom(III)-sulfat ist sehr breit, sie liegt bei $-6,7$ eV; bei $+11,1$ eV erhebt sich eine schwache Linie über den Untergrund.

Bei Chrom(III)-chlorid CrCl_3 war es wegen der starken Absorption und der Streuung der drei Chloratome schwierig, eine gut exponierte Aufnahme zu erhalten; die breite unsymmetrische Linie liegt bei $-4,8$ eV. Nach der Aufnahme war die ursprünglich rosafarbene Substanz dunkelgrün, was nicht notwendig eine chemische Veränderung der Substanz bedeutet.

Die $\text{K}\beta_5$ -Linien von Chrom(III)-oxyd und von Chrom(III)-sulfat liegen bei kleineren Energien als die des vermutlich nicht zerstörten Tetramminchrom(II)-sulfats. Das Emissions-

spektrum des Chrom(III)-chlorids unterscheidet sich von dem der anderen Chrom(III)-verbindungen, es kann jedoch nicht entschieden werden, ob das auf eine Veränderung der Substanz während der Aufnahme oder auf die andersartigen Bindungsverhältnisse zurückzuführen ist.

6. Chrom(VI)-verbindungen

Die Absorptionskanten der Chrom(VI)-verbindungen sind in Tafel 5a, die Emissionsspektren in Tafel 5b zusammengestellt.

Die Absorptionskanten

Die Absorptionskurven der Chrom(VI)-verbindungen zeichnen sich alle durch eine sehr ausgeprägte Absorptionslinie von etwa 2,0 bis 2,5 eV Breite aus. Die Absorption erreicht hier etwa die gleichen Werte wie auf der hochenergetischen Seite der Kante.

Beim Chrom(VI)-oxyd CrO_3 liegt diese Linie bei + 3,8 eV; wird sie nach hohen Energien hin symmetrisch ergänzt und wird für den Hauptabsorptionssprung ein gerader Verlauf angenommen, so ergibt die graphische Auswertung außer der Kante bei + 14,8 eV mit einer Breite von 5,0 eV noch eine starke Absorptionslinie bei + 9,5 eV und eine schwächere bei + 6,9 eV. Der Untergrund ist auf beiden Seiten der Kante konstant.

Beim Kaliumchromat K_2CrO_4 liegt die scharfe Absorptionslinie bei + 3,6 eV. Es wäre möglich, den weiteren Kurvenverlauf durch eine Absorptionskante bei + 25,35 eV und durch eine breite Absorptionslinie bei + 20,8 eV zu erklären; die gesamte Absorptionsänderung würde dann auf einmal durchlaufen werden. Der Vergleich mit den anderen Chrom(VI)-verbindungen scheint diese Erklärung jedoch auszuschließen. Es ist besser, die Kante

mit der Breite 2,4 eV bei + 16,8 eV anzunehmen, obwohl hierbei der letzte flache Anstieg der Absorption nicht mehr berücksichtigt wird. Die Annahme eines geraden Kantenverlaufs und einer symmetrischen Form der Absorptionslinie bei + 3,6 eV führt wieder zu verschiedenen, nicht mehr aufgelösten Absorptionslinien: die stärkste und breiteste liegt bei + 11,2 eV, weitere schwache und sehr schwache Absorptionslinien liegen bei + 15,1 eV, bei + 13,1 eV und bei + 6,9 eV.

Die Absorptionskurve des Kaliumdichromats $K_2Cr_2O_7$ unterscheidet sich nicht wesentlich von denen der anderen Chrom(VI)-verbindungen. Die Absorptionslinie wird bei + 3,6 eV gefunden, die Kante liegt bei + 15,35 eV und ist 4,9 eV breit; unter den schon mehrmals erwähnten Annahmen erhält man bei + 10,6 eV und bei + 6,8 eV zwei weitere Absorptionslinien.

Auch die Absorptionskurve von Kaliumchlorochromat $KCrO_3Cl$ weist bei + 3,9 eV die scharfe Absorptionslinie auf. Die hier etwas flache Kante liegt bei + 16,05 eV und ist 6,3 eV breit. Wird für die Absorptionslinie bei + 3,9 eV symmetrische Gestalt und für die Absorptionskante ein gerader Verlauf angenommen, so ergeben sich bei + 8,8 eV und bei + 12,6 eV zwei nicht aufgelöste symmetrische Absorptionslinien.

Der Erklärung der bei den Chrom(VI)-verbindungen auftretenden Kantenformen wird am besten das Chromation zugrunde gelegt. SYRKIN und DYATKINA (25) geben für dieses verschiedene in Resonanz stehende Strukturen an. Bei der am häufigsten vorkommenden Struktur (Abb. 3) betätigt das Chromatom mit d^3s -hybridisierten Elektronen vier σ -Bindungen zu den tetraedrisch

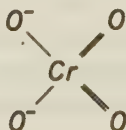


Abb. 3. Das Chromation.

angeordneten Sauerstoffatomen; zwei weitere d-Elektronen bilden mit zwei Sauerstoffatomen je eine π -Bindung. Die zwei anderen Sauerstoffatome tragen die zwei negativen Ladungen des Chromations.

Bei diesem Bau des Chromations sind alle 4p-Zustände des Chroms frei; die Absorptionslinie entspricht dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 4p. Die niedrige Energie dieses Übergangs ist nur unter der Annahme zu verstehen, daß das Chromatom keine nennenswerte positive Ladung trägt. Die Absorptionskante entspricht dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 5p.

Bei den anderen Chrom(VI)-verbindungen liegen die Verhältnisse ähnlich. Da das Chrom(VI)-oxyd vermutlich in der dimeren Form $(\text{CrO}_3)_2$ vorliegt (Abb. 4), ist die Beanspruchung der Elektronen im wesentlichen die gleiche wie beim Chromation.

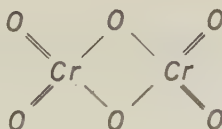


Abb. 4. Dimere Form des Chrom(VI)-oxyds.

Auch im Dichromation betätigen die beiden Chromatome je vier σ - und je zwei π -Bindungen, wobei ein Sauerstoffatom die beiden Chromatome verbindet (Abb. 5).

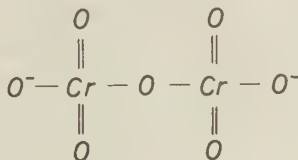


Abb. 5. Das Dichromation.

Wie beim Chromation und beim Chrom(VI)-oxyd sind hier die Chromatome von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben, so daß keine Änderung in der Elektronenbeanspruchung erwartet werden kann.

Das Chlorochromation geht aus dem Chromation hervor, wenn ein einfach gebundenes Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt wird (Abb. 6).

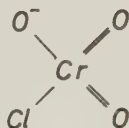


Abb. 6. Das Chlorochromation.

Da das Chloratom im Gegensatz zum Sauerstoffatom keine negative Ladung trägt, ist das Chlorochromation nur einfach negativ geladen. Es sind zwar auch hier die gleichen Elektronen des Chromatoms an der Bindung beteiligt; dennoch bewirkt der Einfluß des Chloratoms eine Abweichung in der Kantenform.

Die Emissionsspektren

Die $\text{K}\beta_5$ -spektren der Chrom(VI)-verbindungen sind alle einander sehr ähnlich. Sie zeigen zwei etwa gleich starke Linien bei negativen und eine sehr schwache Linie bei positiven Energiewerten. Bei den verschiedenen Substanzen sind die Linien verschieden breit. Der Untergrund ist bei kleinen Energien höher als bei großen; der niedrigste Wert des Untergrunds fällt bei allen untersuchten Verbindungen mit Ausnahme des Kaliumchromats energetisch mit der Absorptionslinie zusammen; beide Tatsachen deuten wieder auf Selbstabsorption im Sekundärstrahler hin. Die Energiewerte für die verschiedenen Linien werden in Tabelle 2 zusammengestellt; es wurde davon abgesehen, die Linien zu benennen.

Tabelle 2. Zusammenstellung der bei den Chrom(VI)-verbindungen gemessenen Emissionslinien.

Substanz	Energie der Linien in eV, bezogen auf die Absorptionskante des metallischen Chroms		
Chrom(VI)-oxyd	- 17,2	- 1,8	+ 10,5
Kaliumchromat	- 16,7	- 1,2	+ 12,7
Kaliumdichromat	- 16,9	- 1,3	+ 11,3
Kaliumchlorochromat	- 17,0	- 1,8	+ 12,0

III. Vergleich der erhaltenen Spektren mit früheren Ergebnissen

Ein Vergleich der Meßergebnisse verschiedener Autoren ist oft schwierig, weil die Energiewerte selten von vergleichbaren Struktureinheiten angegeben sind. Oft ist es üblich, die Lage einer Absorptionskante durch ihren Wendepunkt zu charakterisieren. In der vorliegenden Arbeit schien die Anwendung dieser Methode nicht zweckmäßig, weil die Kanten wegen des hohen Auflösungsvermögens oft von der theoretisch geforderten Form einer Arcustangenskurve abweichen. Bei den Emissionslinien ist der Vergleich verschiedener Ergebnisse deshalb schwierig, weil bei asymmetrischer Linienform schon eine unterschiedliche Schwärzung den Linienschwerpunkt verschieben kann.

Die an Cr , $\text{Cr}(\text{CO})_6$, CrCl_3 und K_2CrO_4 gemessenen Absorptionskanten stimmen in den wesentlichen Zügen mit den von BÖKE (12, 13, 14) mit einem Doppelkristallspektrometer erhaltenen Kurven überein. Ein genauer Vergleich der am besten ausgeprägten Struktureinheiten zeigt jedoch, daß die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Energiewerte etwa um 1 eV kleiner sind. Der Grund für diese Diskrepanz ist unklar, die Abweichung spielt aber bei der Diskussion der Spektren keine

Rolle, da die absolute Lage nicht unmittelbar interessiert. Im übrigen stimmen aber die vorliegenden Ergebnisse, soweit ein Vergleich möglich ist, mit den von SANNER (2) und FORD (24) erhaltenen Werten überein.

D. Allgemeine Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei einer zusammenfassenden Betrachtung sämtlicher Spektren wird zunächst ein gemeinsamer Zug vermißt, wie etwa ein Zusammenhang zwischen der Energie der Kanten oder Linien und der Oxydationsstufe des Chroms. Daß eine allgemeine Abhängigkeit nicht gefunden werden kann, liegt in der recht unterschiedlichen Bindung des Chromatoms begründet; die 3d- und 4s-Zustände sind bei einigen der untersuchten Verbindungen unbesetzt, während sie bei anderen Verbindungen gleicher oder niedrigerer Oxydationsstufe besetzt sind. Es finden sich jedoch in den Gruppen der Substanzen mit ähnlicher Bindungsart recht charakteristische Merkmale.

Die Absorptionskanten der metallartigen Stoffe (Tafel 1a) zeigen alle eine Vorabsorption, welche dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 3d zugeschrieben wird. Die Ähnlichkeit der Absorptionskanten läßt vermuten, daß es sich auch bei dem aus Dibenzolchrom erhaltenen Präparat M_1 und bei dem aus Chromcarbonyl gewonnenen Präparat Cr XIV um Metall handelt. Die $K\beta_5$ -Linien dieser beiden Substanzen (Tafel 1b) unterscheiden sich jedoch sehr von der des reinen Metalls. Das kann nur so verstanden werden, daß bei der thermischen Zersetzung von Dibenzolchrom und von Chromcarbonyl kein reines Chrommetall entsteht. Dieses Beispiel zeigt, daß die Untersuchung der $K\beta_5$ -Linie oft eine wesentliche Kontrolle für Aussagen ist, die aus dem Verlauf der Absorptionskurven gewonnen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chrom(II)- und Chrom(III)-verbindungen (Tafeln 3 und 4) besitzen alle, mit Ausnahme vom Chrom(III)-chlorid, ionogenen Charakter. Daher ist es sinnvoll, die Energiewerte der Absorptionskanten miteinander zu vergleichen. Bei den Chrom(III)-verbindungen

muß wegen der größeren positiven Ladung des Chromions mehr Energie aufgewendet werden, um ein Elektron abzutrennen; dementsprechend werden die Absorptionskanten der Chrom(III)-verbindungen bei größeren Energien gefunden als die Kanten der Chrom(II)-verbindungen.

Bei Tetraquochrom(II)-sulfat und bei Tetramminchrom(II)-sulfat kann aus dem Kantenverlauf auf die räumliche Anordnung der Wasser-bzw. der Ammoniakmoleküle geschlossen werden. Die der Kante überlagerte Absorptionslinie zeigt, daß unbesetzte 4p-Zustände vorhanden sind. Eine entsprechende Hybridisierung der Bindungselektronen ist nur bei ebener, nicht aber bei tetraedrischer Anordnung möglich.

Die von den Chrom(II)- und den Chrom(III)-verbindungen erhaltenen Emissionslinien können nicht miteinander verglichen werden, da sich zwei der drei untersuchten Chrom(II)-verbindungen während der Aufnahme mit Sicherheit veränderten.

Die Lage der Absorptionskanten von Chromcarbonyl und Dibenzolchrom (Tafel 2a) lassen sich nicht wie bei den Chrom(II)-verbindungen und den Chrom(III)-verbindungen allein durch die Oxydationsstufe des Zentralatoms erklären, da hier koordinative Bindung vorliegt. Die 3d-, 4s- und 4p-Zustände sind durch Elektronen der Liganden aufgefüllt, so daß die Absorptionskante dem Übergang eines Elektrons von 1s nach 5p entspricht; die zu diesem Übergang gehörige Energie wird durch die große Anzahl negativer Ladungen in der Nähe des Chromatoms etwas verkleinert.

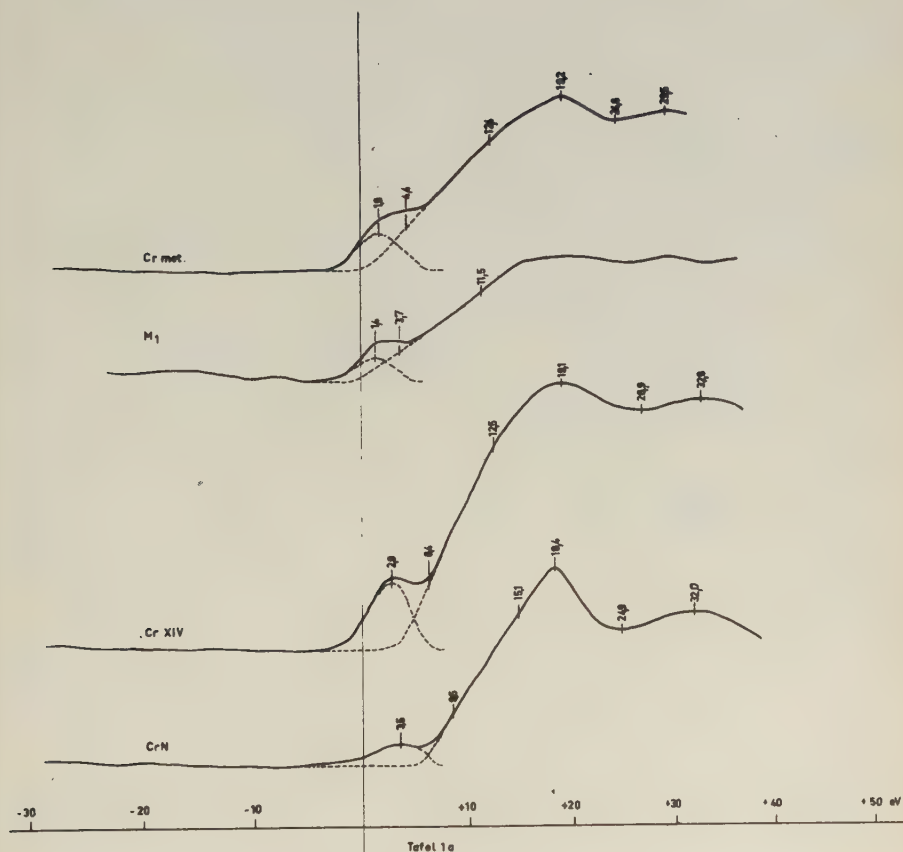
Bei den Chrom(VI)-verbindungen (Tafel 5) fällt zunächst auf, daß sowohl alle Absorptionskanten wie auch alle Emissionslinien untereinander sehr ähnlich sind. Sämtliche Absorptionskurven haben eine weiße Linie bei etwa + 3,7 eV gemeinsam; Die KB_5 -Emissionsspektren sämtlicher Verbindungen bestehen aus zwei starken Linien bei nahezu den gleichen Energien. Die Ähnlichkeit der Spektren entspricht durchaus den Erwartungen. Wie aus den Strukturformeln der verschiedenen Chrom(VI)-ver-

bindungen hervorgeht, ist die nächste Umgebung des Chromatoms und somit dessen Elektronenbesetzung immer sehr ähnlich. Die verhältnismäßig kleine Energie der Absorptionskante legt eine unpolare Bindung nahe.

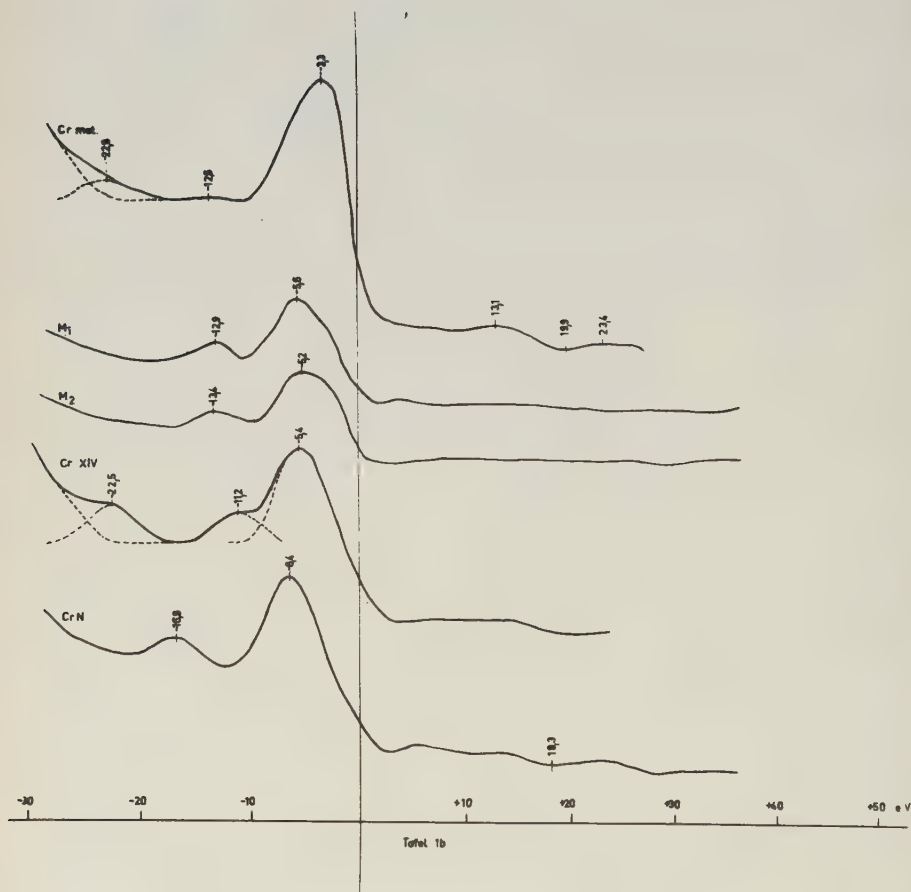
Die allgemein übliche und auch in der vorliegenden Arbeit angewandte Methode, die Spektren zu erklären, legt die Elektronenbesetzung des freien Chromatoms zugrunde. Darüber hinaus wurden aber noch zwei weitere Wege zur Deutung der Spektren beschritten. COTTON, BALLHAUSEN und HANSON (8, 9, 10) berechneten die Aufspaltung der entarteten 4p-Zustände im Feld benachbarter Atomgruppen und erhielten dabei mehrere Zustände, mit deren Hilfe sie Einzelheiten im Kantenverlauf erklären konnten. Für eine von KAUER (11) untersuchte Verbindung stand ein Molekülniveauschema zur Verfügung, welches den Kantenverlauf gut erklärt. Beide Methoden setzen aber so langwierige Rechnungen voraus, daß sie in der vorliegenden Arbeit nicht benutzt wurden.

Die Emissionsspektren bereiten bei der Erklärung gewisse Schwierigkeiten. Die $K\beta_5$ -Linie wird allgemein dem Übergang eines Elektrons von 3d nach 1s zugeschrieben. Die teilweise recht großen Abstände der Emissionslinien können aber kaum durch eine entsprechende Aufspaltung der 3d-Zustände erklärt werden. Es muß deshalb in Betracht gezogen werden, daß die Linien bei kleiner Energie kurzwellige Satelliten der $Cr K\beta_1$ -Linien sein können. Das würde bedeuten, daß bei einigen Chromverbindungen gewisse Satelliten bevorzugt auftreten, wie das auch schon bei anderen Elementen bekannt ist.

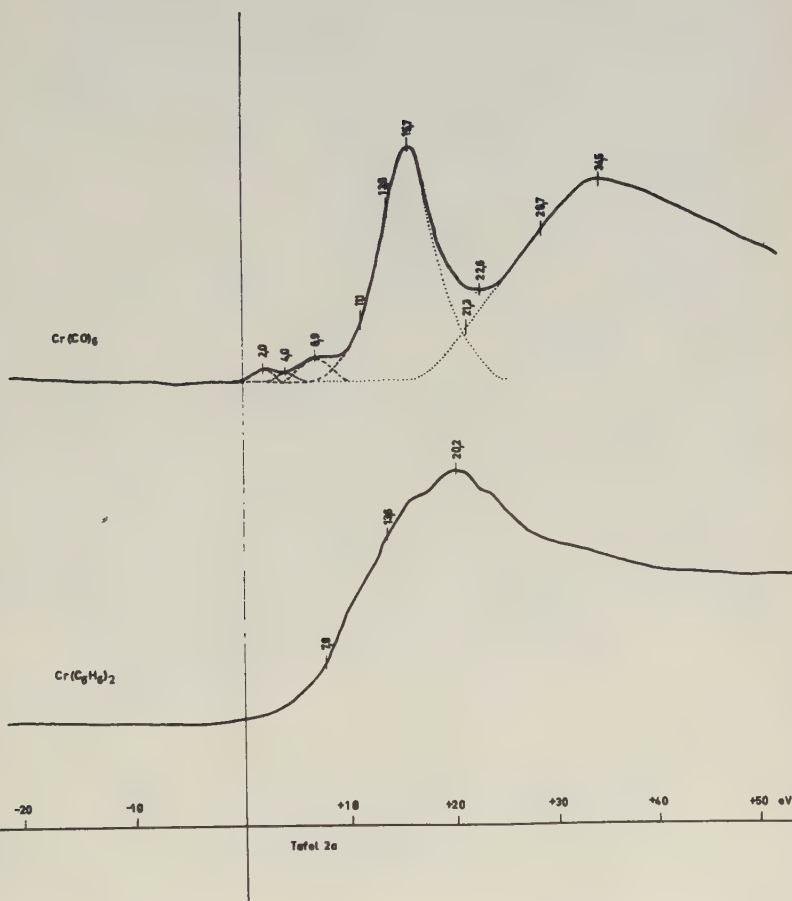
- (1) W.W.Beeman, H.Friedman, Physic.Rev. 56, 392 (1939)
- (2) V.H.Sanner, Diss. Uppsala 1941
- (3) W.W.Beeman, J.A.Bearden, Physic.Rev. 61, 455 (1942)
- (4) D.Coster, S.Kienstra, Physica 14, 175 (1948)
- (5) H.Hanson, W.W.Beeman, Physic.Rev. 76, 118 (1949)
- (6) G.Mitchell, W.W.Beeman, J.chem.Physic. 20, 1298 (1952)
- (7) H.P.Hanson, J.R.Knight, Physic.Rev. 102, 632 (1956)
- (8) F.A.Cotton, C.J.Ballhausen, J.chem.Physic. 25, 617 (1956)
- (9) F.A.Cotton, H.P.Hanson, J.chem.Physic. 25, 619 (1956)
- (10) F.A.Cotton, H.P.Hanson, J.chem.Physic. 28, 83 (1958)
- (11) E.Kauer, Z.physik.Chem.N.F. 6, 105 (1956)
- (12) K.Böke, Z.physik.Chem.N.F. 10, 45 (1957)
- (13) K.Böke, Z.physik.Chem.N.F. 10, 59 (1957)
- (14) K.Böke, Z.physik.Chem.N.F. 11, 326 (1957)
- (15) G.Joos, K.H.Peter, Z.physik.Chem.N.F. 18, 74 (1958)
- (16) E.O.Fischer, G.Joos, E.Vogg, Z.physikal.Chem.N.F. 18, 80 (1958)
- (17) E.Alexander, A.Faessler, Z.Physik 68, 260 (1931)
- (18) O.Binder, Dipl.-Arbeit Freiburg i. Br. 1952
- (19) A.E.Sandström, Z.Physik 65, 632 (1930)
- (20) Handbuch der Physik, Bd. XXX, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957
- (21) H.Hartmann, Theorie der chemischen Bindung, Springer Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954
- (22) R.E.Rundle, Acta cryst. 1, 180 (1948)
- (23) H.P.Hanson, J.Herrera, Physic.Rev. 105, 1483 (1957)
- (24) O.R.Ford, Physic.Rev. 41, 577 (1932)
- (25) Y.K.Syrkin, M.E.Dyatkina, Structure of Molecules and the Chemical Bond, London 1950
- (26) L.Eberle, Dipl.-Arbeit München 1959
- (27) G.Jilmann, Diss. München 1958



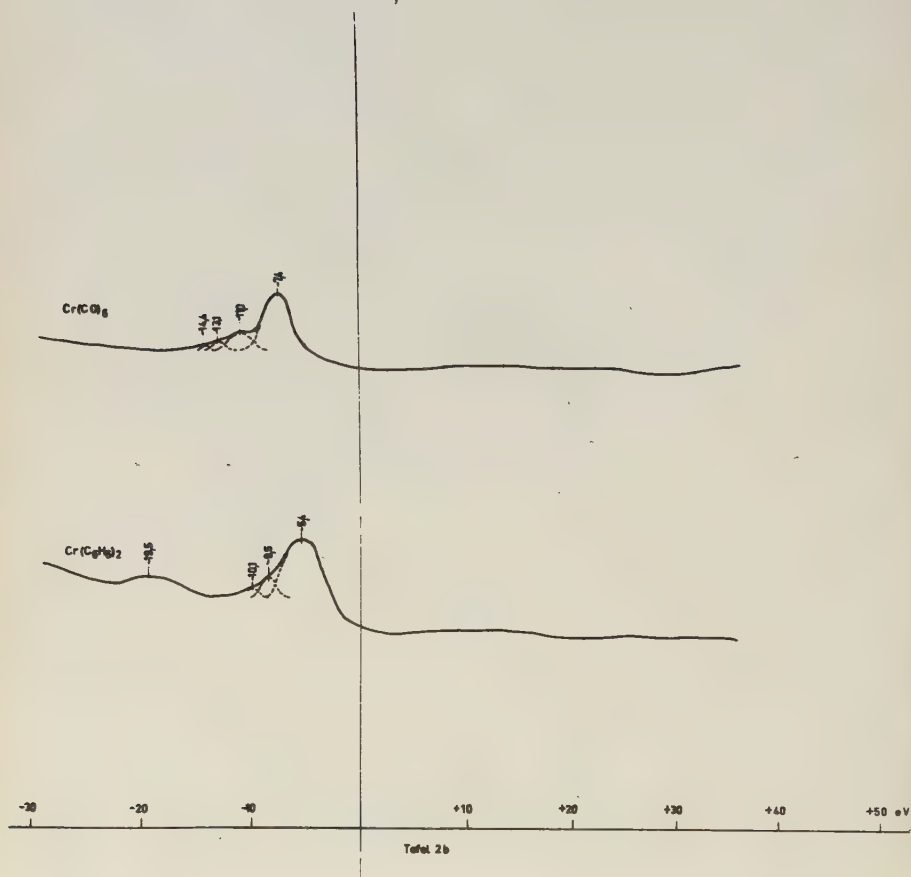
Tafel 1a. Die Absorptionskanten von metallischem Chrom, M₁ (aus Dibenzolchrom durch thermische Zersetzung erhalten), Cr XIV (aus Chromcarbonyl durch thermische Zersetzung erhalten) und Chromnitrid.



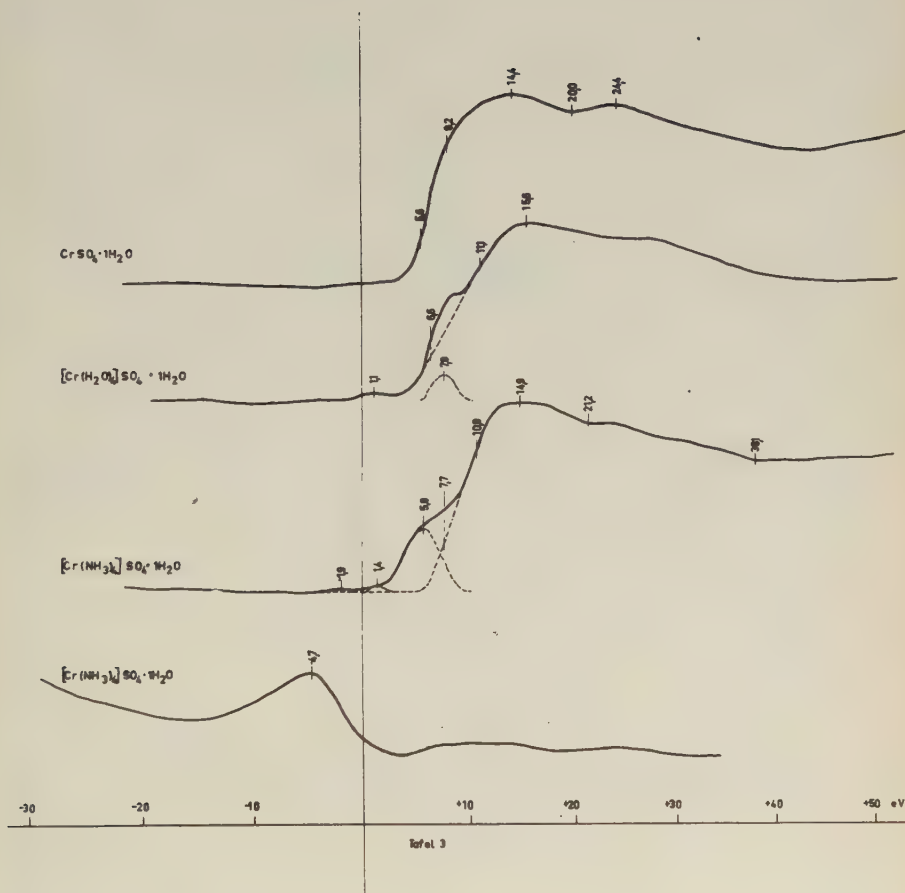
Tafel 1b. Die $K 2p$ -Linien von metallischem Chrom, M_1 (aus Dibenzolchrom durch thermische Zersetzung erhalten), M_2 (aus M_1 durch Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre erhalten), Cr XIV (aus Chromcarbonyl durch thermische Zersetzung erhalten) und Chromnitrid.



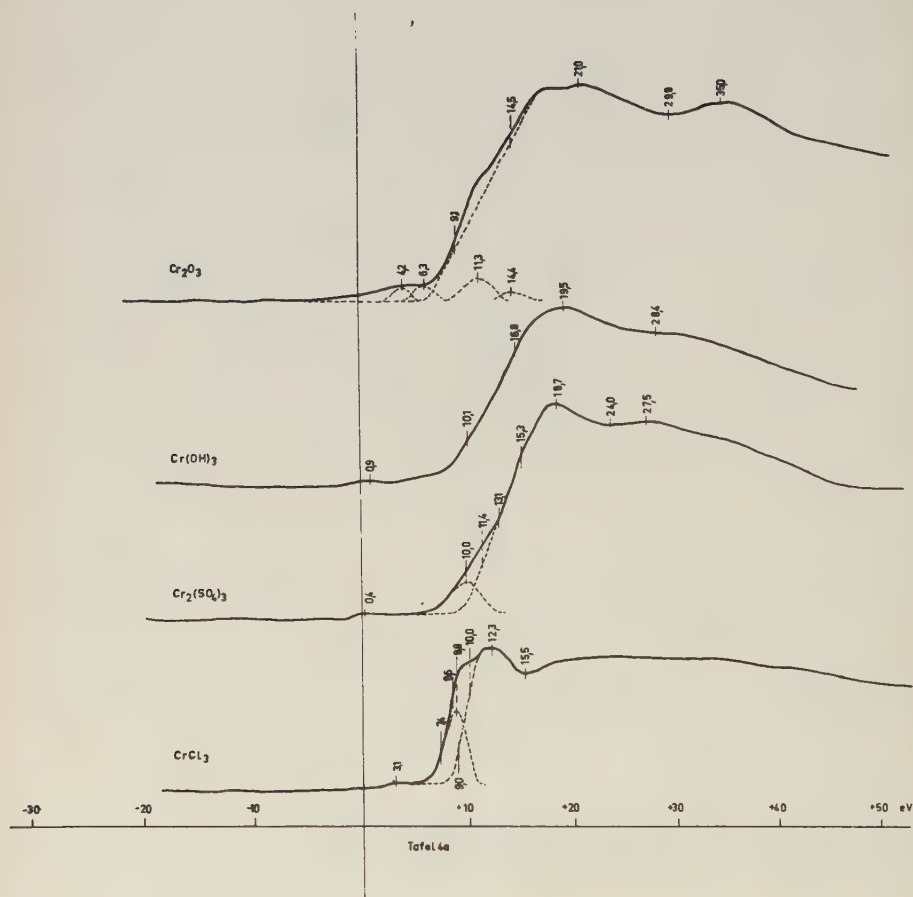
Tafel 2a. Die Absorptionskanten von Chromcarbonyl und Dibenzolchrom.



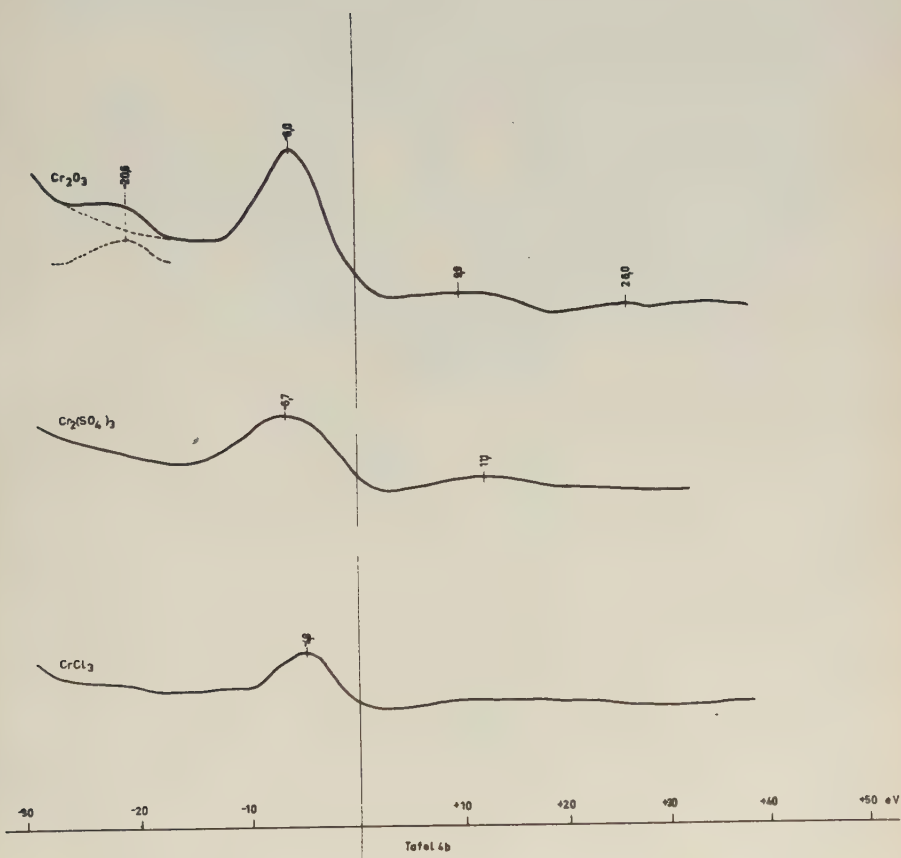
Tafel 2b. Die KB_5 -Linien von Chromcarbonyl und Dibenzolchrom.



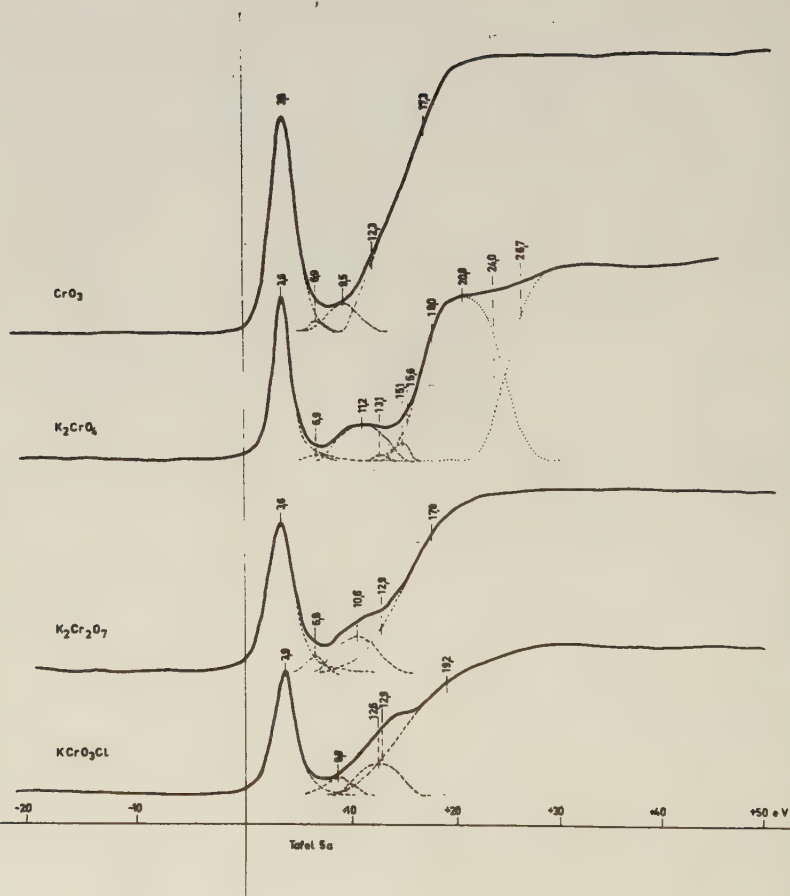
Tafel 3. Die Absorptionskanten von Chrom(II)-sulfat-monohydrat, Tetraquochrom(II)-sulfat-monohydrat, Tetramminchrom(II)-sulfat-monohydrat und die $K\beta_5$ -Linie von Tetramminchrom(II)-sulfat-monohydrat.



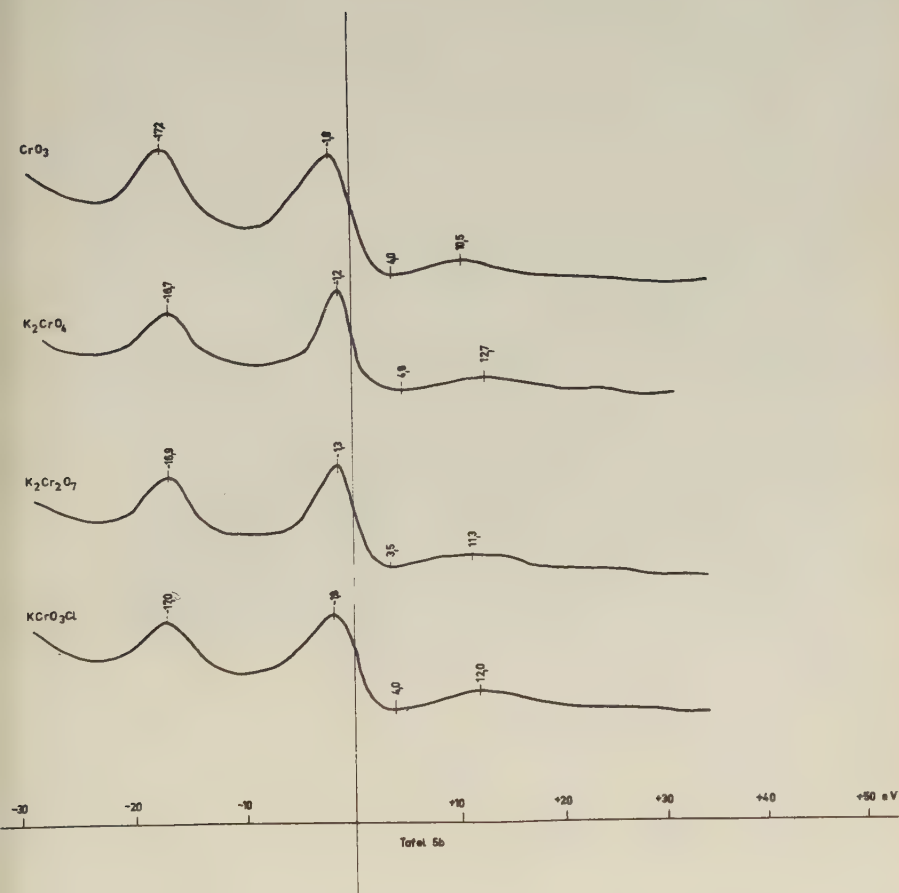
Tafel 4a. Die Absorptionskanten von Chrom(III)-oxyd, Chrom(III)-hydroxyd, Chrom(III)-sulfat und Chrom(III)-chlorid.



Tafel 4b. Die KB₅-Linien von Chrom(III)-oxyd, Chrom(III)-sulfat und Chrom(III)-chlorid.



Tafel 5a. Die Absorptionskanten von Chrom(VI)-oxyd, Kaliumchromat, Kaliumdichromat und Kaliumchlorochromat.



Tafel 5b. Die KB_5 -Linien von Chrom(VI)-oxyd, Kaliumchromat, Kaliumdichromat und Kaliumchlorochromat.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Faessler, schulde ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes, förderndes Interesse und für viele wertvolle Diskussionen großen Dank. Herrn Prof. Dr. G. M. Schwab, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München, danke ich für Hinweise zur Konstitution der metallartigen Stoffe. Herrn Prof. Dr. W. Rollwagen, Direktor des II. Physikalischen Instituts der Universität München, möchte ich für die Erlaubnis, das Photometer zu benutzen, Dank sagen. Dem Battelle-Memorial-Institut und der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 27. November 1929 wurde ich als Sohn des Hauptlehrers Dr. phil. Oskar Rittmayer und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Esselborn, in Heidelberg geboren. Von 1936 bis 1939 besuchte ich die Volksschulen in Heidelberg und Tauberbischofsheim. Im Frühjahr 1939 trat ich in das Realgymnasium Tauberbischofsheim ein, an welchem ich im Sommer 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1948/49 begann ich an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Br. das Studium der Physik, Mathematik und Chemie. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Faessler fertigte ich meine Diplomarbeit mit dem Titel: "Zur Spektroskopie der Röntgenstrahlen mit gebogenen Kristallen (Methodische Untersuchungen an einem fokussierenden Röntgenspektrographen und seine Anwendung zur Bestimmung der Wertigkeit des Kobalts im Vitamin B₁₂)". Die Diplomphysiker-Hauptprüfung legte ich im Sommer 1954 ab.

In der Folgezeit beschäftigte ich mich mit apparativen Fragen, insbesondere mit der Verbesserung der Lichtstärke von Spektrographen mit gebogenem Kristall, der Halterung und Justierung der Spektrometerkristalle sowie mit dem Einfluß der chemischen Bindung auf das Röntgenspektrum. Diese Untersuchungen führten mich schließlich auf die besondere Frage des Zusammenhangs zwischen Röntgenabsorptionsspektrum und chemischer Bindung bei den Übergangselementen, dem Thema meiner Doktorarbeit. Im Herbst 1956 erfuhren diese Arbeiten durch die Berufung meines Lehrers, Herrn Prof. Dr. A. Faessler, an das I. Physikalische Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München eine längere Unterbrechung.

Schon während der Anfertigung meiner Diplomarbeit war ich im Physikalischen Praktikum beschäftigt, eine Tätigkeit, die ich auch hier in München ausübe.

